Beiträge

zur

Kenntnis der Akonitalkaloide.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Adolf Liebner
aus Magdeburg.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Halle a. d. S.
Buchdruckerei des Waisenhauses.
1914.

Referent: Herr Professor Dr. H. Schulze.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juli 1914.

Meiner Mutter

und dem Andenken meines Vaters.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Theoretischer Teil 7

II. Experimenteller Teil 15

Pyrakonitin aus Akonitin 15

Pyrakonitin aus Japakonitin 19

Pyrakonitinhydrochlorid aus Akonitin 20

Pyrakonitinhydrochlorid aus Japakonitin 21

Pyrakonitinaurichlorid aus Akonitin 22

Pyrakonitinaurichlorid aus Japakonitin 22

Pyrakonitinhydrobromid aus Akonitin 23

Pyrakonitinhydrobromid aus Japakonitin 24

Pyrakonitinhydrojodid aus Akonitin 26

Pyrakonitinhydrojodid aus Japakonitin 26

Pyrakonitinperchlorat aus Akonitin 27

Pyrakonitinperchlorat aus Japakonitin 28

Tabellen über die Pyrakonitinsalze 29

Versuche zur Reduktion des Pyrakonitins nach der Methode von Paal-Skita bei einer Atmosphäre Überdruck 34

Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrakonitin 36

Versuche zum Nachweise einer Karbonylgruppe im Pyrakonitin mit Hilfe von a) Hydroxylamin, b) Semikarbazid 36

Einwirkung von Methylalkohol auf Pyrakonitin bei höherer Temperatur 37

Diacetylpyrakonitin 38

Diacetylpyrakonitinaurichlorid 40

Diacetylpyrakonitinhydrojodid 41

Diacetylpyrakonitinperchlorat 42

Einwirkung von Jodmethyl auf Diacetylpyrakonitin 43

Pyrakonin 43

Pyrakoninhydrochlorid 44

Pyrakoninhydrobromid 46

Pyrakoninhydrojodid 46

Pyrakoninperchlorat 47

Anhang:

Versuche zur katalytischen Reduktion von Akonitin, Akonin, Pyrakonitin und Pyrakonin 49

Versuch zur Reduktion des Akoninhydrochlorids nach dem Verfahren von Clemmensen 50

Einwirkung von Natriumhydroxydlösung auf Akonitin, Pyrakonitin und Pyrakonin bei höherer Temperatur 51

Tabellen über die Reaktionen von Pyrakonitin und Pyrakonin:

Farbreaktionen 53

Fällungsreaktionen 54

Die vorliegenden Untersuchungen wurden in der pharmazeutischen Abteilung des chemisch-pharmazeutischen Institutes der hiesigen Universität ausgeführt. Herrn Professor Dr. H. Schulze, auf dessen Anregung hin die Arbeit entstanden ist, möchte ich auch an dieser Stelle für die allzeit liebenswürdige Unterstützung, die er mir während derselben zuteil werden ließ, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

I. Theoretischer Teil.

Schon seit langer Zeit sind die Eisenhutarten (Aconitumarten) wegen ihrer starken Giftwirkung bekannt gewesen und haben teils als Heilmittel, teils als Gifte Verwendung gefunden. Bereits im Jahre 1820 hat der Apotheker Peschier in Genf aus den Blättern des Eisenhutes (Aconitum Napellus) ein Alkaloid, Akonitin[1]), gewonnen. Im Laufe der nun fast hundertjährigen Arbeiten sind eine Reihe von Akonitalkaloiden bekannt geworden, von denen wir in der nachfolgenden Tabelle die bestbekannten zusammenstellen.[2])

Stammpflanze	Alkaloid	Säuren	Spaltalkaloid
Aconitum Napellus L.	Akonitin[3]) $C_{34}H_{47(45)}NO_{11}$	Essigsäure Benzoesäure	Akonin $C_{25}H_{41(39)}NO_9$
Aconitum Fisheri Kusauzuknollen von Hokkaido	Jesakonitin[4]) $C_{40}H_{51}NO_{12}$	Anissäure Benzoesäure	Akonin $C_{25}H_{41(39)}NO_9$
Aconitum Fisheri ? Kusauzuknollen von Hondo	Japakonitin[5]) $C_{34}H_{47(45)}NO_{11}$	Essigsäure Benzoesäure	Japakonin $C_{25}H_{41(39)}NO_9$
Aconitum ferox	Pseudakonitin[6]) $C_{36}H_{49}NO_{12}$	Essigsäure Veratrumsäure	Pseudakonin $C_{25}H_{39}NO_8$
Aconitum chasmanthum Stapf	Indakonitin[7]) $C_{34}H_{47}NO_{10}$	Essigsäure Benzoesäure	Pseudakonin $C_{25}H_{39}NO_8$
Aconitum spicatum Brühl	Bikhakonitin[8]) $C_{36}H_{51}NO_{11}$	Essigsäure Veratrumsäure	Bikhakonin $C_{25}H_{41}NO_7$
Aconitum Lycoctonum	Lycakonitin $C_{36}H_{46}N_2O_{10}$ Myoctonin $(C_{36}H_{46}N_2O_{10})_2$	Lycoctoninsäure	Lycoctonin $C_{25}H_{39}NO_7$

1) Trommsdorff, N. Journ. d. Pharmaz. 5, St. 1, 93.
2) H. Schulze u. E Bierling, Arch. d. Pharmaz. 251 (1913), 8.
3) M. Freund u. P. Beck, Ber. 27 (1894), 720—733; H. Schulze, Arch. d. Pharmaz. 244 (1906), 136.
4) K. Makoshi, Arch. d Pharmaz. 247 (1909), 251.
5) K. Makoshi, Arch. d. Pharmaz. 247 (1909), 270.
6) M. Freund u. R. Niederhofheim, Ber. 29 (1896), 852.
7) W. R. Dunstan u. Andrews, Journ. chem. soc. 87, II (1905), 1620,
8) W. R. Dunstan u. Andrews, Journ. chem. soc. 87, II (1905), 1650.

Wie man aus dieser Zusammenstellung sieht, stellen diese Alkaloide Ester von Säuren mannigfacher Art dar mit Aminen, die gleichzeitig alkoholische Natur besitzen. Diese Amine sind bei einzelnen dieser Alkaloide sogar identisch; soweit sie voneinander verschieden sind, weichen sie nicht erheblich in ihrer Zusammensetzung ab, wie man aus folgender Tabelle[1]) ersieht:

Akonin	$C_{21}H_{29}NO_5(OCH_3)_4$,
Japakonin	$C_{21}H_{29}NO_5(OCH_3)_4$,
Pseudakonin	$C_{21}H_{27}NO_4(OCH_3)_4$,
Bikhakonin	$C_{21}H_{29}NO_3(OCH_3)_4$,
Lycoctonin	$C_{21}H_{27}NO_3(OCH_3)_4$.

Alle diese Körper enthalten vier Methoxyl- und eine Methylimidgruppe und außerdem dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen. Offenbar enthalten sie alle dasselbe Kohlenstoff-Stickstoffskelett und unterscheiden sich in ihrer Elementarzusammensetzung nur dadurch, daß der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt in gewissen, ziemlich engen Grenzen schwankt.

Es hat daher ein gewisses Interesse, zu versuchen, ob es nicht möglich sei, von einem dieser Alkaloide zu dem andern, und so z. B. durch Wasserabspaltung vom Akonin zum Pseudakonin zu gelangen.

Als bequemstes Ausgangsmaterial zu Versuchen in dieser Richtung verwendeten wir das Akonitin Merck aus Aconitum Napellus, da dieses Alkaloid ein Handelsprodukt und in schon ziemlich reiner Form erhältlich ist.

Am Akonitin haben vor längeren Jahren[2]) W. R. Dunstan und F. Carr beobachtet, daß es beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt ein Molekül Essigsäure abspaltet und in einen neuen Körper übergeht, den sie Pyrakonitin nannten. Den Reaktionsverlauf interpretierten sie nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Akonitin}}{C_{33}H_{45}NO_{12}} = C_2H_4O_2 + \underset{\text{Pyrakonitin}}{C_{31}H_{41}NO_{10}}$$

Später hat sich herausgestellt durch Untersuchungen von M. Freund und P. Beck[3]) und weiter H. Schulze[4]), daß dem Akonitin die Formel $C_{34}H_{47}NO_{11}$ resp. die wenig davon abweichende $C_{34}H_{45}NO_{11}$ zukommt.

Nimmt man an, daß die Beobachtung der Essigsäureabspaltung aus dem Akonitin richtig sei, so würde, unter Zugrundelegung der

1) l. c.
2) Chem. News 69 (1894), 70.
3) l. c.
4) l. c.

neuen Formel, der Reaktionsverlauf nach folgender Gleichung verlaufen:

$$\underset{\text{Akonitin}}{C_{34}H_{47\,(45)}NO_{11}} = C_2H_4O_2 + \underset{\text{Pyrakonitin}}{C_{32}H_{43\,(41)}NO_9}.$$

Bei der Verseifung ihres Pyrakonitins hatten die englischen Forscher beobachtet, daß Benzoesäure und ein neues Spaltalkaloid entstünden, das sie Pyrakonin nannten:

$$\underset{\text{Pyrakonitin}}{C_{31}H_{41}NO_{10}} + H_2O = C_7H_6O_2 + \underset{\text{Pyrakonin}}{C_{24}H_{37}NO_9}.$$

Setzt man statt der Dunstanschen Formel die oben abgeleitete für das Pyrakonitin ein, so erhält man folgendes Formelbild:

$$\underset{\text{Pyrakonitin}}{C_{32}H_{43\,(41)}NO_9} + H_2O = C_7H_6O_2 + \underset{\text{Pyrakonin}}{C_{25}H_{39\,(37)}NO_8}.$$

Wie man aus der obenstehenden Tabelle ersieht, müßte der so erhaltene Körper isomer oder identisch sein mit dem Pseudakonin.

Da es auf diese Weise also möglich erschien, von einem Akonitalkaloid zu den gleichen Spaltungsprodukten wie aus einem andern zu gelangen, haben wir nochmals die Einwirkung höherer Temperaturen auf das Akonitin studiert und sind dabei zu Resultaten gekommen, die von denen der englischen Forscher erheblich abweichen. Wird Akonitin längere Zeit auf 192° erhitzt, so gibt es Essigsäure ab in einer Menge, die nicht ganz einem Molekül Essigsäure entspricht. Dunstan und Carr beschreiben das so erhaltene Pyrakonitin als braunen amorphen Firnis, der nicht kristallisieren wollte. Nur einmal haben sie die aus dem Hydrobromid regenerierte Base in kleinen Nädelchen, Schmelzpunkt 167,5°, bekommen, deren Menge offenbar für eine Analyse nicht ausreichte. Das Alkaloid fanden sie optisch inaktiv.

Bei unseren Untersuchungen ist es uns ohne Schwierigkeit gelungen, das Pyrakonitin aus Äther gut kristallisiert zu erhalten in einer Menge, die 60—70% des Ausgangsmaterials beträgt. Das so erhaltene Produkt stellt lange farblose Nadeln dar, die $1^1/_2$ Moleküle Kristalläther enthalten. Aus absolutem Alkohol kristallisiert der Körper mit $2^1/_2$ Mol. Kristallalkohol. Er zeigt in reiner Form den Schmelzpunkt 171° und ist optisch aktiv, $[\alpha]_D^{20°} = -112{,}2°$.

Die Analysen des getrockneten Materials führen eindeutig auf die Formel $C_{32}H_{43}NO_9$ bzw. $C_{32}H_{41}NO_9$ für das Pyrakonitin. Auch die Analysen des gut kristallisierenden Perchlorates stimmen mit dieser Formel gut überein.

Wir haben dann weiter eine Reihe von Salzen des Pyrakonitins dargestellt, deren Zusammensetzung und Eigenschaften aber gänzlich abweichen von denen, die Dunstan und Carr beschrieben haben. So beschreiben jene Forscher das Pyrakonitinhydrochlorid als Rosetten vom Schmelzpunkte 248,75°. Wir fanden den Zersetzungspunkt bei 170°; auch beim Umkristallisieren änderte er sich nicht. Für das bromwasserstoffsaure Salz fanden Dunstan und Carr Schmelzpunkt 280° für das aus Alkohol und Äther kristallisierte Salz (Pikrakonitinhydrobromid schmilzt nach Freund und Beck bei 282°). An einem anderen Präparat beobachteten sie Schmelzpunkt 204°. Die Drehung ihres Hydrobromids geben sie zu $[\alpha]_D = -46{,}8°$ an. Wir fanden bei verschiedenen Darstellungen des gleichen Salzes, das aus Wasser kristallisiert war, den Schmelzpunkt 240° und fanden die Drehung wesentlich höher, zu $[\alpha]_D^{\overline{4°}}{}^{20°} = -105{,}9°$. Ähnliche Differenzen beobachteten wir beim Hydrojodid und dem aurichlorwasserstoffsauren Salz. Dunstan und Carr geben den Schmelzpunkt des Hydrojodids zu 220,5° an, wir fanden 157—158°. Das Goldsalz des Pyrakonitins kristallisiert nach Dunstan und Carr überhaupt nicht, während wir das Salz mit Leichtigkeit aus Alkohol + Äther kristallisiert erhalten konnten.

Worauf diese Differenzen zurückzuführen sind, können wir nicht feststellen; möglicherweise war das von Dunstan und Carr verwendete Material nicht trocken, so daß neben der eigentlichen Pyroreaktion noch eine Hydrolyse verlaufen ist und so das Pyrakonitin der englischen Forscher vielleicht durch Pikrakonitin[1]) mehr oder weniger verunreinigt war.

Bei der Durchsicht der Literatur fiel uns auf, daß das von uns dargestellte Pyrakonitin eine gewisse Ähnlichkeit zeigte mit dem Alkaloid, das Dunstan und Read[2]) durch Erhitzen des Japakonitins erhalten und Pyrojapakonitin genannt hatten. Das Pyrojapakonitin ist dann später auch von K. Makoshi[3]) gelegentlich einer Untersuchung über die japanischen Akonitknollen dargestellt worden. Dunstan und Read teilen dem Pyrojapakonitin die Formel $C_{32}H_{45}NO_9$ zu, während K. Makoshi für das Alkaloid die Zusammensetzung nach $C_{32}H_{43}NO_9$

---

1) Freund und Beck, Ber. 27 (1894), 433, 732; W. R. Dunstan und F. Carr, Chem News 69, 70; C. 94, I. 555.

2) Dunstan und Read, Chem. Soc. 77 (1900), 60.

3) Arch. d. Pharmaz. 247 (1909), 243—282.

bzw. $C_{32}H_{41}NO_9$ findet, was mit der Formel für das von uns dargestellte Pyrakonitin übereinstimmt.

Diese Übereinstimmung hat uns veranlaßt, auch die Einwirkung höherer Temperatur auf das Japakonitin zu studieren. Dabei hat sich einwandfrei festellen lassen, daß das Pyrojapakonitin völlig identisch ist mit dem Pyrakonitin, daß demnach das Akonitin und das Japakonitin durch Abspaltung von Essigsäure in dasselbe Pyrakonitin übergehen. Daraus geht einerseits die nahe Verwandtschaft des Akonitins mit dem Japakonitin hervor, und andrerseits wird die schon von Makoshi vermutete Isomerie der beiden Alkaloide, die vorher zweifelhaft war, mit aller Sicherheit festgestellt. Daß bei der hydrolytischen Spaltung des Japakonitins andere Produkte entstehen als bei der des Akonitins, ist von K. Makoshi[1]) neuerdings gezeigt worden.

Das von uns verwendete Material war Akonitin e radice Japonica von E. Merck-Darmstadt. Selbstverständlich haben wir uns durch Umwandlung in das Hydrobromid und Regenerierung der Base davon überzeugt, daß ein Material vorlag, das identisch war mit demjenigen, das K. Makoshi aus den Kasauzuknollen von Hondo erhalten hatte.

Über die Art der Abspaltung der Essigsäure aus dem Akonitin, die zur Bildung des Pyrakonitins führt, können wir vorläufig nur Vermutungen äußern.

Wir haben vergeblich versucht, im Pyrakonitin mit Hilfe von Ketonreagentien eine Karbonylgruppe nachzuweisen. Dagegen liefert das Pyrakonitin mit Acetylierungsmitteln leicht ein Acetylderivat, dem nach der Analyse seiner Salze nur die Formel eines Diacetylderivates $C_{36}H_{47\,(45)}NO_{11}$:

$$C_{20}H_{21\,(19)}O(NCH_3)\cdot(OCH_3)_4(C_6H_5COO)(CH_3COO)_2$$

zukommen kann, trotzdem uns die direkte Bestimmung der Acetylgruppen aus Gründen, die wir im experimentellen Teile genauer ausführen, nicht zum Ziele führte.

In diesem Acetylderivate sind noch vier Methoxyl- und eine Methylimidgruppe des Pyrakonitins enthalten. Demnach sind von den neun Sauerstoffatomen des Pyrakonitins vier in Form von Methoxyl-, zwei in Form von Hydroxylgruppen vorhanden.

Wie aus der später zu erörternden Verseifung des Pyrakonitins hervorgeht, sind zwei Sauerstoffatome in Form einer Benzoylgruppe

1) l. c.

in ihm enthalten. Es ist demnach nur noch die Funktion eines Sauerstoffatoms nicht aufgeklärt. Es scheint, daß dieses letzte Sauerstoffatom in Form einer ätherartigen (alkylenoxydartigen) Bindung vorhanden ist. Diese ätherartige Bindung ist sehr fester Natur, da sie beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur (190°) nicht gesprengt wird. Ebenso resistent ist sie gegen Acetylchlorid und Essigsäureanhydrid, da — wie oben bemerkt — durch Einwirkung dieser Reagentien nur das Diacetylderivat entsteht. Wir haben auch vergeblich versucht, durch Erhitzen mit Methylalkohol eine Aufspaltung zu erreichen. Wir versuchten das um so eher, als beim Erhitzen von Akonitin mit Alkoholen auch eine Abspaltung von Essigsäure und ein Ersatz des Essigsäurerestes durch Alkoxylgruppen eintritt.[1]) Dabei bilden sich Alkoxylderivate, die sich durch eine bemerkenswerte Beständigkeit auszeichnen. Bei der Einwirkung von Methylalkohol auf Pyrakonitin erhielten wir aber nur Benzoesäuremethylester und Pyrakonin. Der Methylalkohol hatte also nur verseifend gewirkt.

Demnach dürfte das Vorliegen einer α- oder β-alkylenoxydartigen Bindung wohl ausgeschlossen sein. Dagegen scheint uns das Verhalten des Körpers auf das Bestehen einer γ-alkylenartigen Bindung hinzuweisen. Mithin würde bei der Bildung des Pyrakonitins die Neubildung eines Furanringes erfolgt sein.

Wie vorhin schon erwähnt ist, kann man das Pyrakonitin leicht durch Einwirkung von Alkali oder von Wasser bei höherer Temperatur in Benzoesäure und ein neues Alkaloid spalten, das wir nach dem Vorgange von Dunstan und Carr Pyrakonin nennen wollen, obgleich wir an dem von uns dargestellten Präparate erheblich andere Eigenschaften als jene Forscher beobachtet haben.

In Gemeinschaft mit Read[2]) hat Dunstan dann auch aus seinem Pyrojapakonitin das entsprechende Pyrojapakonin dargestellt. Die Angaben, die Dunstan und seine Schüler über sein Pyrakonin[3]) und Pyrojapakonin machen, stimmen ebenfalls nicht miteinander überein. Abgesehen davon, daß sie den beiden Spaltkörpern verschiedene Elementarzusammensetzung zuschreiben — nämlich dem Pyrakonin die Formel $C_{24}H_{37}NO_9$ und dem Pyrojapakonin $C_{25}H_{41}NO_8$ —, finden sie, daß von den Salzen des Pyrakonins nur das Hydrochlorid gut kristallisiert, während sie vom Pyrojapakonin überhaupt keine kristallisierten Salze erhalten konnten.

---

1) Dunstan, Th. Tickle und D. H. Jackson, Chem. News 74, 120; C. 96. II. 791; H. Schulze, Arch. d. Pharmaz. 244, 157.

2) Dunstan und Read, Journ. of the Chem. Soc. 77 (1900), 62.

3) Dunstan und Carr, Journ. of the Chem. Soc. 65 (1894), 179.

Nachdem wir nachgewiesen hatten, daß sowohl aus dem Akonitin wie aus dem Japakonitin dasselbe Pyrakonitin entsteht, mußten natürlich auch die aus beiden Alkaloiden dargestellten Pyrakonine identisch. sein. Das ist in der Tat der Fall. Wir haben uns durch die Darstellung des gut kristallisierenden Pyrakoninhydrojodids, das wir sowohl aus Akonitin wie auch aus Japakonitin gewonnen hatten, überzeugt, daß beide Produkte vollkommen identisch sind.

Auch wir haben das freie Pyrakonin nicht kristallin erhalten können. Dagegen haben wir ohne Schwierigkeit eine Reihe von gut kristallisierenden Salzen erhalten. Unsere Pyrakoninhydrochlorid kristallisiert in großen rautenförmigen Kristallen mit $2^1/_2$ Molekülen Kristallwasser. Das Salz schmilzt bei 135°. Dunstan und Carr[1]) geben 154° an. In wässeriger Lösung zeigt der Körper nach Dunstan und Carr $[\alpha]_D = -102{,}07°$; wir beobachteten unter gleichen Verhältnissen im Durchschnitt $[\alpha]_D^{\overline{4°}}{}^{20°} = -124{,}6°$. Auch das Hydrobromid kristallisiert gut mit 2 Molekülen Wasser. Besonders gut kristallisieren dann auch das Hydrojodid: $C_{25}H_{39(37)}NO_8 \cdot HJ + H_2O$ und das Perchlorat: $C_{25}H_{39(37)}NO_8 \cdot HClO_4$. Das Aurichlorid haben auch wir nicht in kristallisierter Form erhalten können.

Wie aus den zuletzt angeführten Eigenschaften des Pyrakonins hervorgeht, ist das letztere nicht identisch mit dem Pseudakonin[2]), da sich dieses in Form einer Acetonverbindung gut kristallisiert erhalten läßt. Es ist das nicht weiter überraschend, da schon Pyrakonitin verschieden ist vom ψ-Pikrakonitin.

Da demnach die Überführung von Spaltungsprodukten des Akonitins in solche der anderen Akonitalkaloide nur zum Teil gelungen war, haben wir versucht, durch Hydrierung des Akonitins, Pyrakonitins und ihrer Spaltungsprodukte nach der Methode von Paal-Skita zu wasserstoffreicheren Verbindungen zu gelangen, trotzdem diese Versuche — wie aus dem Verhalten dieser Stoffe gegen Kaliumpermanganat in saurer Lösung, das sie nur sehr langsam entfärben, hervorgeht — nicht besonders aussichtsreich erschienen. In der Tat haben diese Versuche auch nicht zum erwünschten Ergebnis geführt. Besondere Schwierigkeiten dabei hat uns das eigentümliche Verhalten des Pyrakonitinkydrobromids[3]) bereitet, das wir zur Identifizierung der

1) l. c.
2) M. Freund und R. Niederhofheim, Ber. 29 (1896), 852.
3) cf. pag. 23 Fußnote 2.

bei der Behandlung des Pyakonitins mit Wasserstoff erhaltenen Substanz benutzten. Wir beobachteten an dem dabei gewonnenen Hydrobromid einen Schmelzpunkt von etwa 150°, also 90° niedriger als den Schmelzpunkt des Pyrakonitinhydrobromids, den wir in Übereinstimmung mit Dunstan und Read[1]) und mit K. Makoshi[2]) bei 240° fanden. Es hat sich aber herausgestellt[3]), daß das Pyrakonitinhydrobromid in zwei verschiedenen Formen kristallisiert, die sich nur durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden.

Weiter haben wir auch versucht, nach der von E. Clemmensen neuerdings beschriebenen Methode[4]) das Akonin zu reduzieren. Aber auch dieser Versuch hat zu keinem Resultate geführt.

Im Anhange berichten wir dann noch über die Einwirkung von Alkalilauge auf Akonitalkaloide bei höherer Temperatur, die zu dem überraschenden Ergebnis geführt hat, daß dabei Ameisensäure aus dem Molekül dieser Verbindungen abgespalten wird.

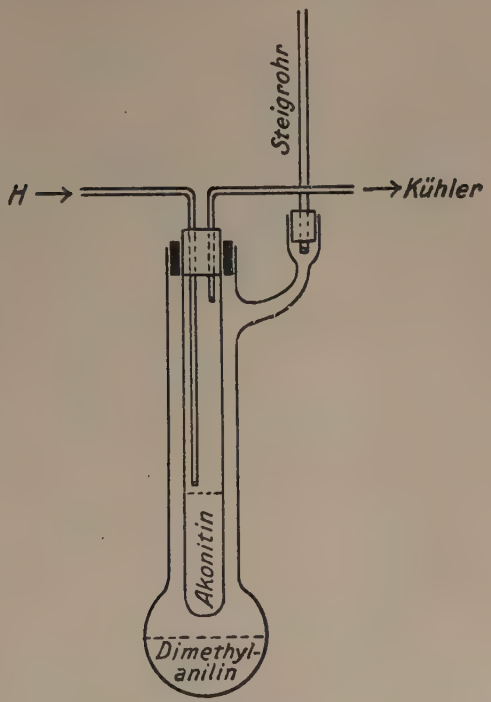
---

1) Dunstan und Read, Journ. of the Chem. Soc. 77 (1900), 61.
2) K. Makoshi, l. c.
3) cf. pag. 23 Fußnote 2.
4) E. Clemmensen, Ber. 46 (1913) 1837; 47 (1914), 51 und 681.

II. Experimenteller Teil.

Pyrakonitin aus Akonitin.

Akonitin trockneten wir im Vakuum über Schwefelsäure und brachten das getrocknete Akonitin — jeweils 5 g — in ein Rohr aus Jenaer Glas, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen



$^1/_4$ natürl. Größe.

und dann mit einem Korken in dem Halse eines Siedekölbchens befestigt wurde (vgl. Abbildung). Durch das Reagenzrohr leiteten wir einen Strom sorgfältig getrockneten Wasserstoffs. Die abziehenden Gase durchstrichen einen kleinen Liebigschen Kühler und dann ein

mit $^n/_{10}$ Natronlauge beschicktes Peligotrohr. In dieser Apparatur erhitzten wir unter Anwendung von Dimethylanilin (Kp. 192°) als Siedeflüssigkeit das Akonitin so lange, bis die lebhafte Gasentwicklung aufhörte — ungefähr 10 Minuten. Dann ließen wir im Wasserstoffstrome erkalten und zertrümmerten darauf das Reagenzrohr und zerkleinerten den harzartig aussehenden, festen, braungefärbten Inhalt. Die Trümmer wurden in eine Papierhülse gebracht und im Soxhlet mit Äther auf einem lebhaft siedenden Wasserbade ausgezogen. Wesentlich ist es, daß bei dem Ausziehen mit Äther sehr schnell gearbeitet wird, da sonst das Extraktionsgut bei zu langer Berührung mit Äther in kristallisierte Form übergeht. Diese Kristalle sind aber sehr schwer in Äther löslich. Sollte jedoch im Soxhlet Kristallbildung eingetreten sein, so empfiehlt es sich, durch Einsetzen in einen Wassertrockenschrank die Kristalle verwittern zu lassen und nach dem Verwittern erst weiter mit Äther auszuziehen, da das kristallätherfreie Pyrakonitin wesentlich leichter in Äther löslich ist. Bei rascher Arbeit genügen für die Extraktion des Pyrakonitins aus 20 g Akonitin etwa zwei Stunden. Dabei geht alles Pyrakonitin unter Hinterlassen eines geringen braunen, amorphen Rückstandes in Lösung. Bisweilen scheidet sich bereits während der Extraktion das Alkaloid kristallin aus. In diesem Falle wurde der Äther erneuert. Sonst kann man nach dem Einengen der ätherischen Auszüge und nach einiger Zeit das Pyrakonitin kristallin erhalten. Die noch vorhandenen Verunreinigungen kann man leicht durch Aufstreichen der ätherfeuchten Masse auf Ton und Aufbewahren in einer Ätheratmosphäre entfernen.

Es muß dann noch eine Reinigung des rohen Pyrakonitins durch Binden an Säure und Ausschütteln der mit Ammoniak alkalisch gemachten Lösung mit Äther erfolgen.

Zweckmäßiger ist es aber, die gesamten ätherischen Auszüge zur Trockne zu bringen und den Rückstand vorsichtig in verdünnter Bromwasserstoffsäure zu lösen. Die Lösung wird zunächst mit Äther einmal durchgeschüttelt, dann filtriert, mit wenig frisch ausgeglühter Tierkohle behandelt und eingeengt. Bei einigem Stehen scheidet sich dann das ziemlich schwer lösliche Salz ab. Es wurde abgesaugt und mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen. Die Mutterlaugen liefern nach dem Einengen weitere Mengen von Pyrakonitinhydrobromid.

Aus der Lösung des Salzes in Wasser haben wir das freie Alkaloid so gewonnen, daß wir mit Äther überschichteten, Ammoniak im Überschusse zugaben und sofort kräftig durchschüttelten. Auch hier beim Ausschütteln mit Äther ist möglichste Schnelligkeit geboten, da andernfalls das Pyrakonitin unter Ätheraufnahme kristallin wird und

sich dann — wie schon oben erwähnt — sehr schwer in Äther löst. Aus dem durch ein trocknes Filter gegossenen ersten Auszuge kristallisiert das Pyrakonitin direkt aus; die weiteren Auszüge müssen durch Abdestillieren des Lösungsmittels konzentriert werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Essigsäure, die bei dem Erhitzen des Akonitins auf seinen Schmelzpunkt entsteht, wurde Akonitin 1. im Benzonitrilbade (Kp. = 190,7°) und 2. im Dimethylanilinbade (Kp. = 192°) erhitzt und der eingetretene Gewichtsverlust nach jeweils einer Stunde bestimmt. Nach etwa sechs Stunden war das Gewicht des Rückstandes konstant. Der Gewichtsverlust betrug bei

1. 5,0108 g Akonitin 0,4405 g;
2. 5,0120 g „ 0,4365 g.

Gefunden:

1.	2.
8,79;	8,71.

Berechnet für 1 Mol. CH_3COOH:

9,33.

Auch durch Titration wurde die Menge der abgespaltenen Essigsäure bestimmt. Das Destillationsprodukt fingen wir in $^n/_{10}$-Natronlauge auf und titrierten den Überschuß der Lauge mit $^n/_{10}$-Säure zurück. Die auf diesem Wege erhaltenen Resultate blieben ein wenig hinter dem durch Wägung bestimmten Gewichtsverlust zurück.

Zur Identifizierung der Essigsäure leiteten wir bei weiteren Versuchen die bei der Erhitzung des Akonitins entstehenden Dämpfe in ein Peligotrohr mit Wasser und neutralisierten dann genau mit verdünnter Natronlauge. Die erhaltene Lösung wurde nach dem Filtrieren mit einem Überschuß von Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein weißes Salz aus, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser und Trocknen der Kristalle im Exsikkator zur Untersuchung gelangte.

1. 0,3195 g Substanz lieferten 0,2051 g Ag;
2. 0,3778 g „ „ 0,2436 g Ag.

Gefunden:

1.	2.
64,19;	64,48.

Berechnet für CH_3COOAg:

64,64.

Die essigsauren Salze 1 und 2 stammten aus zwei verschiedenen Akonitinspaltungen.

Das Pyrakonitin erhält man aus Äther in langen, glasglänzenden Nadeln, die schon bei kurzem Liegen an der Luft verwittern und weiß werden.

Die Bestimmung des Kristalläthers lieferte uns folgende Werte:

1. 1,0559 g verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,1662 g;
2. 1,9624 g „ „ „ „ „ „ „ 0,3194 g.

Gefunden:

	1.	2.
$(C_2H_5)_2O$:	15.74;	16,28.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 + 1^1/_2 C_2H_5)_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 + 1^1/_2 (C_2H_5)_2O$:
$(C_2H_5)_2O$:	15,97;	16,00.

In Alkohol ist das Pyrakonitin beträchtlich leichter löslich als in Äther. In ganz reiner Form läßt es sich auch aus wenig absolutem Alkohol umkristallisieren. Es enthält dann $2^1/_2$ Moleküle Kristallalkohol.

0,7602 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,1296 g.

Gefunden:

C_2H_5OH: 16,995.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 + 2^1/_2 C_2H_5OH$:	$C_{32}H_{41}NO_9 + 2^1/_2 C_2H_5OH$:
C_2H_5OH:	16,44;	16,48.

Pyrakonitin schmilzt bei 171°. Seine Lösung in absolutem Alkohol ist linksdrehend. Es wurde im Apparat von Schmidt und Hänsch folgender Wert beobachtet:

$$c = 8{,}6918; \quad l = 100 \text{ mm}; \quad \alpha = -9{,}75°;$$

$$[\alpha]_D^{\overline{4°}}{}^{20°} = -112{,}175°.$$

Unter Anwendung von Methylrot als Indikator läßt sich das Pyrakonitin gut titrieren. Wir haben so eine Äquivalentbestimmung ausgeführt:

0,4118 g getrocknete Substanz verbrauchten zur Sättigung 70,17 ccm $^n/_{100}$ HCl.

Gefunden:

586,9.

Berechnet für:

$C_{32}H_{43}NO_9$:	$C_{32}N_{41}NO_9$:
585,35;	583,34.

Jodeosin ist als Indikator nicht brauchbar.

Die Elementaranalyse führten wir mit Substanz aus, die bei 100° und 30—40 mm Druck bis zur Konstanz getrocknet war:

1. 0,2018 g Substanz lieferten 0,4876 g CO_2 und 0,1356 g H_2O;
2. 0,2260 g „ „ 0,5444 g CO_2 „ 0,1492 g H_2O;
3. 0,1911 g „ „ 0,4590 g CO_2 „ 0,1234 g H_2O;
4. 0,1746 g „ „ 0,4194 g CO_2 „ 0,1140 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
C:	65,90;	65,69;	65,506;	65,51
H:	7,52;	7,34;	7,23;	7,30.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9$:	$C_{32}H_{41}NO_9$:
C:	65,60;	65,83;
H:	7,40;	7,09.

Aus diesen Bestimmungen geht hervor, daß dem Pyrakonitin nur die Formel $C_{32}H_{43}NO_9$ bzw. die von ihr nicht sehr verschiedene Formel $C_{32}H_{41}NO_9$ zukommen kann.

Pyrakonitin aus Japakonitin.

In derselben Weise — wie aus dem Akonitin — wurde auch aus dem Japakonitin das Pyrakonitin gewonnen und durch Überführen in das Hydrobromid gereinigt. Wir erhielten es in der gleichen guten Ausbeute wie das Pyrakonitin aus Akonitin — nämlich zu etwa 65 % des angewandten Ausgangsmateriales. Auch dieses Pyrakonitin aus Japakonitin enthält — aus Äther kristallisiert — $1^1/_2$ Moleküle Kristalläther:

1. 1,3194 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,2141 g;
2. 1,7246 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,2824 g.

Gefunden:

	1.	2.
$(C_2H_5)_2O$:	16,227;	16,375.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 + 1^1/_2(C_2H_5)_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 + 1^1/_2(C_2H_5)_2O$:
$(C_2H_5)_2O$:	15,97;	16,00.

Aus absolutem Alkohol kristallisiert auch dieses Präparat mit $2^1/_2$ Molekülen Kristallalkohol:

0,7998 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,1281 g.

Gefunden:

C_2H_5OH:	16,017.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 + 2^1/_2C_2H_5OH$:	$C_{32}H_{41}NO_9 + 2^1/_2C_2H_5OH$:
C_2H_5OH:	16,44;	16,48.

Der Schmelzpunkt liegt bei 171°.

Eine Mischprobe von Pyrakonitin verschiedener Herkunft (aus Akonitin und Japakonitin) zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Auch die spezifische Drehung stimmt befriedigend mit der für das Pyrakonitin aus Akonitin beobachteten überein:

$$c = 8{,}2948; \qquad l = 100\text{ mm}; \qquad \alpha = -9{,}05°;$$

$$[\alpha]_D^{\frac{20°}{4°}} = -109{,}115°.$$

Dunstan und Read haben offenbar ein weniger reines Präparat in der Hand gehabt, da sie für das Pyrojapakonitin $[\alpha]_D^{20^0} = -65{,}89^0$ angeben.

Eine Äquivalentgewichtsbestimmung wurde auch hier unter Anwendung von Methylrot als Indikator ausgeführt:

1. 0,3483 g Substanz verbrauchten zur Sättigung 60,55 ccm $^n/_{100}$ HCl;
2. 0,3163 g „ „ „ „ 54,72 ccm $^n/_{100}$ HCl.

Gefunden:

1.	2.
575,1;	578,06.

Berechnet für:

$C_{32}H_{43}NO_9$:	$C_{32}H_{41}NO_9$:
585,35;	583,34.

Zur Elementaranalyse trockneten wir die Substanz bei 100° und 30—40 mm Druck bis zur Konstanz:

1. 0,1970 g Substanz lieferten 0,4648 g CO_2 und 0,1266 g H_2O;
2. 0,1860 g „ „ 0,4467 g CO_2 „ 0,1188 g H_2O;
3. 0,1904 g „ „ 0,4551 g CO_2 „ 0,1233 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.
C:	65,27;	65,50;	65,19;
H:	7,29;	7,15;	7,24.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9$:	$C_{32}H_{41}NO_9$:
C:	65,60;	65,83;
H:	7,40;	7,09.

Demnach kann ein Zweifel bezüglich der Identität der Pyrakonitine der verschiedenen Herkunft nicht bestehen.

Pyrakonitinhydrochlorid aus Akonitin.

Das Pyrakonitinhydrochlorid erhielten wir durch genaue Neutralisation des Pyrakonitins mit verdünnter Salzsäure. Es kristallisiert aus Wasser, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in Täfelchen. Das Salz verliert beim längeren Aufbewahren im Exsikkator sein Kristallwasser zum Teil; das über Schwefelsäure getrocknete Pyrakonitinhydrochlorid gibt bei 100° und 30—40 mm Druck sein Kristallwasser vollständig ab:

1. 0,3307 g Substanz verloren 0,0176 g;
2. 0,3561 g „ „ 0,0179 g;
3. 0,4288 g „ „ 0,0241 g;
4. 0,4590 g „ „ 0,0257 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
H_2O:	5,32;	5,03;	5,62;	5,599.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9HCl + 2aq$:	$C_{32}H_{41}NO_9HCl + 2aq$:
H_2O:	5,48;	5,49.

Die Wasserbestimmungen 1 und 2 wurden mit exsikkatortrockener, die Bestimmungen 3 und 4 mit lufttrockner Substanz ausgeführt.

Das aus Wasser kristallisierte Salz beginnt bei 170° aufzuschäumen; das getrocknete Salz zersetzt sich bei 167°.

Die Chlorbestimmung führten wir mit Material aus, das bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war:

1. 0,2858 g Substanz lieferten 0,0656 g AgCl;
2. 0,3328 g „ „ 0,0773 g AgCl.

Gefunden:

	1.	2.
Cl:	5,68;	5,75.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HCl$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HCl$:
Cl:	5,70;	5,72.

Pyrakonitinhydrochlorid aus Japakonitin.

Auch aus dem Japakonitin stellten wir zum Vergleich mit dem oben beschriebenen Präparate das Pyrakonitinhydrochlorid dar.

Auch das hier erhaltene Präparat zeigt die gleichen Eigenschaften wie jenes. Der Schmelzpunkt liegt bei 170° resp. 167°. Eine Mischprobe beider Salze zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Die Bestimmung des Kristallwassergehaltes ergab:

1. 0,3706 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0176 g;
2. 0,3557 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,0145 g;
3. 0,5098 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,0289 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	4,75;	4,08;	5,669.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HCl + 2aq$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HCl + 2aq$:
H_2O:	5,48;	5,49.

Die Substanz zur Analyse 1 und 2 war längere Zeit im Exsikkator aufbewahrt worden. Das Salz zu Analyse 3 ist lufttrocken untersucht.

Die Halogenbestimmung im Material, das bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war, ergab:

1. 0,3101 g Substanz lieferten 0,0685 g AgCl;
2. 0,3505 g „ „ 0,0800 g AgCl.

	Gefunden:	
	1.	2.
Cl:	5,46;	5,65.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HCl$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HCl$:
Cl:	5,70;	5,72.

Pyrakonitinaurichlorid aus Akonitin.

Versetzt man eine Lösung von salzsaurem Pyrakonitin mit Goldchloridlösung, so fällt ein amorpher hellgelber Niederschlag aus, der abgesaugt und getrocknet wurde. Löst man nun den Niederschlag in wenig Alkohol, so kristallisiert bereits beim Erkalten ein Teil des gelösten Salzes in flachen Nadeln aus. Durch Überschichten der alkoholischen Lösung mit Äther wird die Menge des kristallisierten Produktes noch erheblich vermehrt.

Dunstan und Carr haben das Pyrakonitinaurichlorid nicht in kristallisierter Form erhalten können.

Das Salz beginnt bei 157° zu schmelzen und schäumt bei 158° auf.

Die Goldbestimmung erfolgte an Material, das bei 105° getrocknet war:

1. 0,4129 g Substanz lieferten 0,0869 g Au;
2. 0,4135 g „ „ 0,0880 g Au.

	Gefunden:	
	1.	2.
Au:	21,05;	21,28.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HAuCl_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HAuCl_4$:
Au:	21,31;	21,36.

Pyrakonitinaurichlorid aus Japakonitin.

Das auf analoge Weise dargestellte Pyrakonitinaurichlorid aus Japakonitin schied sich aus Alkohol-Äther ebenfalls in flachen Nadeln ab; das Salz zeigte gleichfalls den Schmelzpunkt 157°—158°. Die Mischprobe mit dem vorbeschriebenen Präparate zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

Dunstan und Read geben für ihr Pyrojapakonitinaurichlorid den Schmelzpunkt 188°—189° für das aus Alkohol-Äther kristallisierte Salz, für das aus Chloroform kristallisierte den Schmelzpunkt 160°—161° an.

Die Goldbestimmung in dem bei 105° getrockneten Materiale ergab:

1. 0,4075 g Substanz lieferten 0,0868 g Au;
2. 0,4223 g „ „ 0,0905 g Au.

	Gefunden: 1.	2.
Au:	21,31;	21,43.

	Berechnet für: $C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HAuCl_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HAuCl_4$:
Au:	21,31;	21,36.

Pyrakonitinhydrobromid aus Akonitin.

Das Pyrakonitinhydrobromid wurde in der Regel aus dem Rohpyrakonitin durch Neutralisation mit verdünnter Bromwasserstoffsäure und mehrfache Kristallisation rein erhalten. Gelegentlich haben wir es auch aus reinem Pyrakonitin dargestellt. Das auf die eine oder andere Weise hergestellte Salz kristallisiert aus Wasser in Form flacher fünfeckiger Plättchen. Die Kristalle enthalten 2[1]) Moleküle Kristallwasser, das sie aber beim Aufbewahren zum Teil leicht abgeben:

1,1916 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0593 g.

	Gefunden:
H_2O:	4,98.

	Berechnet für: $C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr + 2H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr + 2H_2O$:
H_2O:	5,13;	5,145.

Das kristallwasserhaltige Salz schmilzt bei 240° und schäumt bei 242° auf; das getrocknete Salz schmilzt unter Zersetzung bei 243°—244°.[2])

Dunstan und Carr geben für das Pyrakonitinhydrobromid den Schmelzpunkt 280° an. Für ein Präparat, das sie als ein Hydrat anzusehen geneigt sind, fanden sie den Schmelzpunkt 204°.

---

1) Arch. d. Pharmaz. 251 (1913), 6, 462.

2) Bei einigen späteren Darstellungen des Salzes fanden wir einen erheblich niedrigeren Schmelzpunkt, nämlich unscharf etwa 150°. Das aus diesem Salze hergestellte Pyrakonitin zeigte den für dieses charakteristischen Schmelzpunkt 171°. Als wir das so gewonnene Pyrakonitin wieder in das Hydrobromid verwandelten, erhielten wir das bei etwa 150° schmelzende Salz zurück. Offenbar kristallisiert das Hydrobromid in zwei Formen, die sich nur durch ihren Schmelzpunkt unterscheiden und von denen das niedriger schmelzende die stabile Form ist. Wir beabsichtigen diese Verhältnisse noch nachzuprüfen.

Bei Bestimmung der Drehung der wässerigen Lösung des bei 100° und 30—40 mm Druck bis zur Konstanz getrockneten Salzes beobachteten wir:

$$c = 4{,}5339; \qquad l = 200 \text{ mm}; \qquad \alpha = -9{,}6°;$$

$$[\alpha]_D^{\overset{20°}{40°}} = -105{,}87°.$$

Dunstan und Carr fanden für ihr Hydrobromid: $[\alpha]_D = -46{,}8°$.

Die Brombestimmung führten wir mit Material aus, das bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war:

1. 0,3538 g Substanz gaben 0,0993 g AgBr;
2. 0,3195 g „ verbrauchten bei der Titration nach Volhard 4,72 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
3. 0,2934 g „ verbrauchten bei der Titration nach Volhard 4,43 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

	1.	2.	3.
Br:	11,94;	11,81;	12,07.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr$:
Br:	12,00;	12,03.

Ein aus Alkohol-Äther kristallisiertes Präparat, das in langen, seidenglänzenden Nädelchen, die zu Rosetten vereinigt waren, sich ausschied, zeigte nach dem Trocknen den gleichen Bromgehalt und den Schmelzpunkt 209° (unscharf).[1])

0,2546 g Substanz verbrauchten zur Titration nach Volhard 3,85 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$; entsprechend: 12,1% Br.

Pyrakonitinhydrobromid aus Japakonitin.

Dieses Salz haben offenbar Dunstan und Read und später K. Makoshi schon in reiner Form in der Hand gehabt. Es unterscheidet sich in keiner Weise von dem oben beschriebenen Pyrakonitinhydrobromid aus Akonitin.

Die Bestimmung des Kristallwassers im exsikkatortrockenen Salze lieferte auch hier Werte, die auf 2 Moleküle Kristallwasser hinweisen.

1. 0,3389 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0155 g;
2. 0,3530 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0159 g;
3. 1,1863 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0514 g.

1) Dunstan und Read, Chem. Soc. 77 (1900), S. 61.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	4,57;	4,50;	4,33.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr + 2H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr + 2H_2O$:
H_2O:	5,13;	5,145.

Nach Dunstan und Read enthält das Pyrojapakonitinhydrobromid ebenfalls 2 Moleküle Kristallwasser, von denen es bei 100° und 760 mm Druck ein Molekül abgibt.

Ferner fanden wir in Übereinstimmung mit den vorher genannten Forschern den Schmelzpunkt des Salzes bei 240°. Eine Mischprobe mit dem Pyrakonitinhydrobromid aus Akonitin zeigte keine Depression des Schmelzpunktes.

Bei der Bestimmung der optischen Drehung wurde ein Wert beobachtet, der dem von Dunstan und Read am Pyrojapakonitinhydrobromid beobachteten ganz ähnlich ist; besonders wenn man berücksichtigt, daß das von diesen Forschern untersuchte Material noch 1 Molekül Kristallwasser enthalten hat. Sie beobachteten nämlich $[\alpha]_D^{22^0} = -102{,}5^0$. Rechnet man diese Werte auf wasserfreie Substanz um, so erhält man $[\alpha]_D^{22^0} = -105{,}29^0$, einen Wert, der fast genau übereinstimmt mit dem oben angeführten Werte des Pyrakonitinhydrobromids aus Akonitin. Bei der Bestimmung der Drehung des Pyrakonitinhydrobromids aus Japakonitin konnte nämlich mit Material, das zur Konstanz bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war, in wässeriger Lösung beobachtet werden:

$$c = 4{,}5132; \qquad l = 200 \text{ mm}; \qquad \alpha = -9{,}75^0;$$

$$[\alpha]_D^{\overline{4^0}}{}^{20^0} = -108{,}00^0.$$

Die Halogenbestimmung wurde gleichfalls in bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknetem Materiale ausgeführt.

1. 0,3195 g Substanz verbrauchten zur Titration nach Volhard 4,81 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
2. 0,3289 g „ verbrauchten zur Titration nach Volhard 4,97 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

	1.	2.
Br:	12,03;	12,07.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr$:
Br:	12,00;	12,03.

Pyrakonitinhydrojodid aus Akonitin.

Als Ausgangsmaterial diente das Hydrochlorid. Dieses versetzten wir in alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Jodnatrium, ebenfalls in Alkohol gelöst. Von dem ausgeschiedenen Kochsalz wurde abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Kochsalzes abermals mit Alkohol aufgenommen. Der beim Abdampfen hinterbleibende Rückstand kristallisierte aus Wasser in Täfelchen, die zumeist zu halbkugeligen Aggregaten vereinigt sind; aus zu konzentrierten Lösungen scheidet sich das Salz leicht in öliger Form ab.

Das wasserhaltige Salz schmilzt bei 157° und schäumt bei 158° auf.

Die Bestimmung des Kristallwassers in exsikkatortrockenem Materiale ergab folgende Werte:

1. 0,3030 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0087 g;
2. 0,3399 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0090 g;
3. 0,3500 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0092 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	2,87;	2,65;	2,63.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ + 1H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ + 1H_2O$:
H_2O:	2,46;	2,47.

Die Jodbestimmung in dem bis zur Konstanz bei 100° und 30—40 mm Druck getrockneten Salz ergab:

1. 0,3283 g Substanz verbrauchten zur Titration nach Volhard 4,61 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
2. 0,3083 g „ verbrauchten zur Titration nach Volhard 4,33 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

	1.	2.
J:	17,83;	17,81.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ$:
J:	17,79;	17,84.

Pyrakonitinhydrojodid aus Japakonitin.

Ganz analog dem vorstehend beschriebenen Salze verhält sich das aus Japakonitin in gleicher Weise erhaltene Pyrakonitinhydrojodid.

Auch dieses zeigt den Schmelzpunkt 157°. Ebenso verhält sich eine Mischprobe.

Die Kristallwasserbestimmung ergab:

1. 0,3748 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0098 g;
2. 0,3485 g „ „ „ „ „ „ „ „ 0,0094 g.

Gefunden:

	1.	2.
H_2O:	2,61;	2,70.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ + 1H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ + 1H_2O$:
H_2O:	2,46;	2,47.

Die Jodbestimmung in dem bis zur Konstanz getrockneten Präparate lieferte uns folgenden Wert:

0,3596 g Substanz verbrauchten zur Titration nach Volhard 5,00 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:	Berechnet für $C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ$:	für $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ$:
J: 17,65;	17,79;	17,84.

Pyrakonitinperchlorat aus Akonitin.

Das Pyrakonitinperchlorat zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser aus. Es kristallisiert deshalb aus, wenn man eine Lösung des Pyrakonitins in Essigsäure mit Überchlorsäure versetzt. Durch Kristallisation aus heißem Wasser kann es leicht gereinigt werden. Es scheidet sich dabei in feinen seidenglänzenden Nädelchen aus, die zu Rosetten oder blumenkohlartigen Gebilden vereinigt sind.

Das exsikkatortrockene Salz enthält 1 Molekül Kristallwasser. Es wurde gefunden:

1. 0,4326 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0124 g;
2. 0,2192 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0060 g;
3. 0,2228 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0062 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	2,86;	2,81;	2,78.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4 + 1H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4 + 1H_2O$:
H_2O:	2,56;	2,57.

Das getrocknete Salz schmilzt unscharf gegen 190°; noch weniger deutlich ist der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes.

Die Halogenbestimmung führten wir im getrockneten Salze durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel aus:

1. 0,3137 g Substanz lieferten 0,0642 g AgCl;
2. 0,4202 g „ „ 0,0900 g AgCl.

Da die Perchlorate sich erfahrungsgemäß durch große Konstanz in ihrer Zusammensetzung auszeichnen, benutzten wir das getrocknete Salz auch zur Elementaranalyse.

3. 0,2132 g Substanz lieferten 0,4380 g CO_2 und 0,1262 g H_2O;
4. 0,2166 g „ „ 0,4460 g CO_2 „ 0,1276 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
Cl:	5,06;	5,30;	—	—
C:	—	—	56,03;	56,16;
H:	—	—	6,62;	6,59.

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$:
Cl:	5,17;	5,19;
C:	55,99;	56,15;
H:	6,47;	6,19.

Pyrakonitinperchlorat aus Japakonitin.

Zum Vergleich wurde auch aus dem Japakonitin das entsprechende Salz dargestellt. Es konnte weder in den physikalischen noch in den chemischen Eigenschaften beider Perchlorate irgend ein Unterschied festgestellt werden.

Auch hier schmilzt das getrocknete Salz aus beiden Darstellungen und ihre Mischprobe — am gleichen Thermometer erhitzt — unscharf gegen 190°, ohne daß eine Abweichung in ihrem Verhalten hätte festgestellt werden können.

Zum Überfluß haben wir auch hier die vollständige Analyse durchgeführt:

1. 0,2487 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0063 g;
2. 0,2140 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0056 g;
3. 0,4255 g „ „ „ „ „ „ „ 0,0110 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	2,6;	2,69;	2,59;

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4 + 1H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4 + 1H_2O$:
H_2O:	2,56;	2,57.

Die Halogenbestimmung und die Elementaranalyse, die mit getrocknetem Materiale ausgeführt wurden, ergaben:

1. 0,4011 g Substanz lieferten 0,0872 g AgCl;
2. 0,2084 g „ „ 0,4280 g CO_2 und 0,1200 g H_2O;
3. 0,2424 g „ „ 0,4962 g CO_2 „ 0,1414 g H_2O.

	Gefunden:		
	1.	2.	3.
Cl:	5,38;	—	—
C:	—	56,01;	55,83;
H:	—	6,44;	6,52.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$:
Cl:	5,17;	5,19;
C:	55,99;	56,15;
H:	6,47;	6,19.

In den folgenden Tabellen sind nochmals die Analysenergebnisse zusammengestellt und zum Vergleich die Daten aufgeführt, die von den englischen Forschern Dunstan und Carr, Dunstan und Read und von K. Makoshi festgestellt sind. In den Tabellen findet man unter a und b die von uns beobachteteten Werte, während die Spalten c und d die Resultate der andern Forscher enthalten.

Tab. 1.

	Pyrakonitin aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9$; $C_{32}H_{41}NO_9$	$C_{32}H_{43}NO_9$; $C_{32}H_{41}NO_9$	$C_{31}H_{41}NO_{10}$ (D. u. C.)	$C_{32}H_{45}NO_9$ (D. u. R.)
Mol. berechnet	585,35; 583,34	585,35; 583,34		
„ gefunden	586,9	575,1; 578,06		
F	171°	171°	167,5° (korr.) (D. u. C.)	167°—168° (D. u. R.) sintert bei 135° und *F*: 165°—167° (Mak.)
kristallisiert in	Nadeln	Nadeln	Nadeln (D. u. C.)	
mit	$1^1/_2$ Mol. Äther $2^1/_2$ Mol. Alkohol	$1^1/_2$ Mol. Äther $2^1/_2$ Mol. Alkohol		
Äther				
berechnet	15,97%; 16,00%	15,97 %; 16,00 %		
gefunden	15,74 %; 16,28 %	16,227; 16,375		
Alkohol				
berechnet	16,44 %; 16,48 %	16,44; 16,48		
gefunden	16,995 %	16,017		

Tab. 1. Fortsetzung.

	Pyrakonitin aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9$; $C_{32}H_{41}NO_9$	$C_{32}H_{43}NO_9$; $C_{32}H_{41}NO_9$	$C_{31}H_{41}NO_{10}$ (D. u. C.)	$C_{32}H_{45}NO_9$ (D. u. R.)
α	$[\alpha]_D^{\frac{20°}{4°}} = -112{,}175°$	$[\alpha]_D^{\frac{20°}{4°}} = -109{,}115°$	inaktiv (in Alk. absol. gelöst) (D. u. C.)	$[\alpha]_D^{20°} = -65{,}89°$ (D. u. R.)
C und H berechnet	C: 65,60; C: 65,83 H: 7,40; H: 7,09	C: 65,60; C: 65,83 H: 7,40; H: 7,09		C: 65,41; H: 7,66 (D. u. R.)
gefunden	C: 65,90; H: 7,52 C: 65,69; H: 7,34 C: 65,506; H: 7,23 C: 65,51; H: 7,03	C: 65,27; H: 7,29 C: 65,50; H: 7,15 C: 65,19; H: 7,24		C: 65,14; H: 7,04 (D. u. R.) C: 64,92; H: 6,71 (D. u. R.) N.B. 4 CH_3O-Gruppen (D. u. R.)

Tab. 2.

	Pyrakonitinhydrochlorid aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HCl$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HCl$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HCl$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HCl$	$C_{31}H_{41}NO_{10} \cdot HCl$ (D. u. C.)	
F	mit Kristallwasser unter Wasserabgabe bei 170° Beginn des Aufschäumens. getrocknet: Aufschäumen bei 167°	mit Kristallwasser unter Wasserabgabe bei 170° Beginn des Aufschäumens. getrocknet: Aufschäumen bei 167°	248,75° (korr) (D. u. C.)	
kristallisiert in	Täfelchen aus Wasser	Täfelchen aus Wasser	aus Alkohol-Äther in Rosetten (D. u. C.)	
mit Kristallwasser: berechnet: gefunden:	2 Moleküle H_2O 5,48% resp. 5,49% 5,32; 5,03	2 Moleküle H_2O 5,48% resp. 5,49% 4,75		
Cl berechnet: gefunden:	5,70% resp. 5,72% 5,68; 5,75	5,70% resp. 5,72% 5,46; 5,65		

Tab. 3.

	Pyrakonitinaurichlorid aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HAuCl_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HAuCl_4$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HAuCl_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HAuCl_4$	$C_{31}H_{41}NO_{10} \cdot HAuCl_4$ (D. u. C.)	$C_{32}H_{45}NO_9 \cdot HAuCl_4$ α: ohne aq. β: mit 1 aq.
F	bei 157° — 158° Beginn Aufschäumen	bei 157° — 158° Beginn Aufschäumen		188°—189° (aus Alkohol + Äther) (D. u. R.) 160°—161° (aus $CHCl_3$) (D. u. R.)
kristallisiert	aus Alkohol u. Äther in flachen Nadeln	aus Alkohol u. Äther in flachen Nadeln	nicht kristallin	aus Alkohol u. Äther aus Chloroform
Au berechnet gefunden	21,31 % resp. 21,36 % 21,05; 21,28	21,31 % resp. 21,36 % 21,31; 21,43		(D. u. R.) α 21,25; β 20,84 20,56
Cl berechnet gefunden				α 15,31; β 15,02 14,78
C berechnet gefunden				α 41,42; β 40,63 40,01; 40,28
H berechnet gefunden				α 4,96; β 5,07 4,72; 4,56

Tab. 4.

	Pyrakonitinhydrobromid aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr$	$C_{31}H_{41}NO_{10} \cdot HBr$	$C_{32}H_{45}NO_9 \cdot HBr$
F	mit Kristallwasser unter Wasserabgabe bei 240° Schmelzen, bei 242° Aufschäumen. Getrocknet unter Zersetzung bei 243°—244° Schmelzen.[1]) aus Alkohol+Äther: getrocknet: unscharf bei 209°	mit Kristallwasser unter Wasserabgabe bei 240° Schmelzen, bei 242° Aufschäumen. Getrocknet unter Zersetzung bei 243°—244° Schmelzen.[1])	280° (korr.) (D. u. C.) 204° (Hydrat?) (D. u. C.)	241° (aus Wasser) ↕ (D. u. R.) 208°—209° (aus Alkohol+Äther) (D. u. R.) und bei 237°—238° nach dem Erstarren (D. u. R.) 240° (Mak.)
kristallisiert	aus Wasser in derben Kriställchen. aus Alkohol+Äther in seidenglänzenden Nädelchen	aus Wasser in derben Kriställchen.	aus Alkohol + Äther in wasserfreien Kristallen (D.u.C.)	
Kristallwasser berechnet gefunden	2 Mol. H_2O 5,13% resp. 5,145% 4,98	2 Mol. H_2O 5,13% resp. 5,145% 4,57; 4,50; 4,33		2 Mol. H_2O aus wässeriger Lösung: (D. u. R.) bei 100° wird 1 Mol. H_2O abgegeben (D. u. R.)
α	$[\alpha]_D^{20^0} = -105{,}87^0$	$[\alpha]_D^{20^0} = -108{,}0^0$	$[\alpha]_D = -46{,}8^0$ (D. u. C.)	$[\alpha]_D^{22^0} = -102{,}5^0$ Substanz mit 1 H_2O!
Br berechnet gefunden	12,00% resp. 12,03% 11,94; 11,81; 12,07 [12,1 (aus Alkohol und Äther)]	12,00% resp. 12,03% 12,03; 12,07	11,97% 11,6 (D. u. C.)	11,66% [! 1 H_2O] (D. u. R.) 11,65 (D. u. R.)
	1) cf. pag. 23 Fußnote 2.	1) cf. pag. 23 Fußnote 2.	NB. Elementaranalyse (D.u.C.)	NB. Elementaranalyse (D. u. R.)

Tab. 5.

	Pyrakonitinhydrojodid aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HJ$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HJ$	$C_{31}H_{41}NO_{10} \cdot HJ$ (D. u. C.)	
F	mit Kristallwasser bei 157° — 158° Schmelzen Aufschäumen	mit Kristallwasser bei 157° — 158° Schmelzen Aufschäumen	220,5° (korr.) (D. u. C.)	
kristallisiert	aus Wasser in zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Täfelchen	aus Wasser in zu halbkugeligen Aggregaten vereinigten Täfelchen	aus Wasser in Prismen; aus Alkohol + Äther in Rosetten	
Kristallwasser berechnet	1 Mol. H_2O 2,46% resp. 2,47%	1 Mol. H_2O 2,46% resp. 2,47%		
gefunden	2,87; 2,65; 2,63	2,61; 2,70		
J berechnet	17,79% resp. 17,84%	17,79% resp. 17,84%		
gefunden	17,83; 17,81	17,65		

Tab. 6.

	Pyrakonitinperchlorat aus			
	a Akonitin *F*: 197°—198°	b Japakonitin *F*: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$		
F	getrocknet: unscharf gegen 190°	getrocknet: unscharf gegen 190°		
kristallisiert	aus Wasser in feinen zu Rosetten oder blumenkohlartigen Gebilden vereinigten Nädelchen	aus Wasser in feinen zu Rosetten oder blumenkohlartigen Gebilden vereinigten Nädelchen		
Kristallwasser berechnet	1 Mol. H_2O 2,56% resp. 2,57%	1 Mol. H_2O 2,56% resp. 2,57%		
gefunden	2,86; 2,81; 2,78	2,6; 2,69; 2,59		

Tab. 6. Fortsetzung.

	Pyrakonitinperchlorat aus			
	a Akonitin F: 197° — 198°	b Japakonitin F: 202°	c Akonitin	d Japakonitin
Formel	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HClO_4$; $C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HClO_4$		
Cl berechnet gefunden	5,17 % resp. 5,19 % 5,06; 5,30	5,17 % resp. 5,19 % 5,38		
C u. H berechnet gefunden	C: 55,99; C: 56,15 H: 6,47; H: 6,19 C: 56,03; H: 6,62 C: 56,16; H: 6,59	C: 55,99; C: 56,15 H: 6,47; H: 6,19 C: 56,01; H: 6,44 C: 55,83; H: 6,52		

Versuche zur Reduktion des Pyrakonitins nach der Methode von Paal-Skita bei einer Atmosphäre Überdruck.

3 g Pyrakonitin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst unter Vermeiden eines Überschusses der Säure und die Lösung zwei Stunden lang unter fortwährendem Schütteln in Gegenwart von kolloidem Palladium und Gummi arabicum — als Schutzkolloid — unter einem Wasserstoffdruck von einer Atmosphäre gehalten. Nach dieser Zeit filtrierten wir die Lösung bis zur Entfernung des Palladiums durch Kieselguhr, das Filtrat machten wir ammoniakalisch und schüttelten es sofort mit Äther aus. Nach dem Einengen der ätherischen Lösung bildeten sich prachtvolle, farblose Kristalle, die sich als Nadeln zu Rosetten vereinigt ansetzten. In diesen Kristallen wurde nunmehr der Kristalläther bestimmt:

1,3266 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,2125 g.

Gefunden:

$(C_2H_5)_2O$: 16,02.

Berechnet für:

$C_{32}H_{43}NO_9 + 1^1/_2(C_2H_5)_2O$: $(C_2H_5)_2O$: 15,97;

$C_{32}H_{41}NO_9 + 1^1/_2(C_2H_5)_2O$: 16,00.

Die bei 100° und 30—40 mm getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 167°. Nach abermaliger Reinigung — Überführen in das Hydrobromid und Regeneration der Base — wurde $F = 170°$ gefunden.

Eine Elementaranalyse haben wir nicht ausgeführt, da bei der geringen Differenz in der Zusammensetzung des Pyrakonitins und eines ev. entstandenen Hydropyrakonitins eine nähere Entscheidung durch Analyse doch nicht möglich ist.

Da nun die Schmelzpunkte des Pyrakonitins und des vorliegenden Produktes fast identisch sind, wurde das Hydrobromid hergestellt und sein Verhalten zum Vergleich mit Pyrakonitinhydrobromid herangezogen.

Das Hydrobromid erhielten wir durch genaue Neutralisation der freien Base mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Es kristallisiert — ev. nach dem Einengen — aus in Form flacher fünfeckiger Plättchen, die sich im Aussehen nicht unterscheiden von denen des Pyrakonitinhydrobromids und ebenso wie diese doppelbrechend sind.

Aber die Schmelzpunkte zeigen eine erhebliche Differenz. Während das wasserhaltige Pyrakonitinhydrobromid bei 240° schmilzt und bei 242° aufschäumt und das getrocknete Salz unter Zersetzung bei 243°—244° schmilzt, zeigt das vorliegende Hydrobromid am gleichen Thermometer zu gleicher Zeit nach öfterem Umkristallisieren (kristallwasserhaltig) konstant den Schmelzpunkt von etwa 150° (unter Aufschäumen). Getrocknet schmilzt es bei 177° ohne aufzuschäumen.

Trotz dieser Schmelzpunktsdifferenz hat es sich bei näherer Untersuchung herausgestellt, daß unverändertes Pyrakonitinhydrobromid vorliegt. Denn ein neuerdings hergestelltes Präparat von Pyrakonitinhydrobromid zeigt das gleiche Verhalten, während das von früheren Versuchen noch vorhandene Material den alten Schmelzpunkt (240° bis 242°) auch jetzt noch zeigt. Offenbar liegt jetzt die beständigere Modifikation des Salzes vor.[1])

Das Salz kristallisiert mit Kristallwasser:

0,3208 g lufttrockne Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0160 g.

Gefunden:

H_2O: 4,99;

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9.HBr + 2H_2O$:	$C_{32}H_{41}NO_9.HBr + 2H_2O$:
H_2O:	5,13;	5,145.

Die Bestimmung des Bromgehaltes wurde durch Titration nach Volhard ausgeführt mit Substanz, die bei 100° und 30—40 mm getrocknet war:

0,2815 g Substanz verbrauchten 4,16 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

Br: 11,82;

Berechnet für:

	$C_{32}H_{43}NO_9.HBr$:	$C_{32}H_{41}NO_9.HBr$:
Br:	12,00;	12,03.

1) cf. pag. 23 Fußnote 2.

Wir beobachteten in wässeriger Lösung an getrocknetem Materiale:

$c = 3{,}7381$; $l = 200$ mm; $\alpha = -8{,}58°$.

$$[\alpha]_D^{\frac{20°}{4°}} = -114{,}77°.$$

Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrakonitin.

2 g Pyrakonitin wurden in 10 ccm Methylalkohol gelöst und dann die Lösung mit Jodmethyl im Überschusse versetzt. Wir erhitzten im geschlossenen Rohr eine Stunde lang auf 100° und verjagten dann den Überschuß des Jodmethyls und den Methylalkohol. Es hinterblieb ein sirupöser Rückstand, der nach dem Verreiben mit etwas Wasser nach längerer Zeit kristallin erstarrte. Der Kristallbrei wurde auf Ton abgesogen. Der Rückstand gab nach dem Umkristallisieren aus etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser derbe, etwas schwach gelblich gefärbte Kristalle, die beim Stehen im Exsiccator verwitterten. Die verwitterte Substanz zeigte den Schmelzpunkt 147°. Die Substanz wurde darauf über das Hydrochlorid in das Goldsalz verwandelt. Dieses kristallisierte aus Äther-Alkohol in gelben Blättchen; es schmolz bei schnellem Erhitzen unter Aufschäumen bei 162°.

Dieser Schmelzpunkt, wie auch das Ergebnis der Goldbestimmung schienen darauf hinzudeuten, daß nicht ein Aurihydrochlorid der erwarteten quaternären Base, sondern Pyrakonitinaurichlorid vorlag. Bei der Goldbestimmung ergab sich nämlich:

0,4536 g Substanz — bei 105° getrocknet — lieferten 0,0972 g Au.

	Gefunden:
Au:	21,43.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9CH_3 \cdot AuCl_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9CH_3 \cdot AuCl_4$:
Au:	20,99;	21,04.
	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HAuCl_4$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HAuCl_4$:
Au:	21,31;	21,36.

Der Versuch, das Pyrakonitinjodmethylat darzustellen, war also unter den angegebenen Bedingungen ergebnislos verlaufen. Daher sollte ein Versuch zum Ziele führen, bei dem 1 g Pyrakonitin ohne Lösungsmittel mit 5 ccm Jodmethyl eine Stunde lang im Petroleumofen auf 130° erhitzt wurde. Aber auch bei diesem Versuche konnte nur das Ausgangsmaterial wiedergewonnen werden.

Versuche zum Nachweis einer Karbonylgruppe im Pyrakonitin mit Hilfe von a) Hydroxylamin, b) Semikarbazid.

a) 2 g Pyrakonitin wurden in alkoholischer Lösung mit der für zwei Karbonylgruppen berechneten Menge Natriumacetat und Hydroxyl-

aminhydrochlorid drei Stunden lang auf 130° erhitzt. In dem Reaktionsgemisch war eine geringe Menge Benzoesäureäthylester entstanden. Das Pyrakonitin konnte aber zum größten Teil wiedergewonnen werden.

Die regenerierte Base zeigte den Schmelzpunkt des Pyrakonitins.

Weiter wurde eine Stickstoffbestimmung ausgeführt mit Substanz, die bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war.

0,3048 g Substanz lieferten 7 ccm N bei 20° und 758 mm.

	Gefunden:
N:	2,66.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9$:	$C_{32}H_{41}NO_9$:
N:	2,39;	2,40.

b) Ebenso ergebnislos verlief der Versuch, ein Semikarbazon darzustellen.

1 g Pyrakonitin lösten wir in verdünnter Essigsäure und versetzten sodann mit einer wässerigen Lösung von Semikarbazidhydrochlorid und Natriumacetat in berechneter Menge. Die Lösung wurde einige Zeit im Kochen erhalten.

Aber auch hier konnte nur das Ausgangsmaterial wieder erhalten werden, das als Pyrakonitin an seinem Schmelzpunkt erkannt wurde. Außerdem haben wir das Hydrobromid hergestellt und den Bromgehalt ermittelt.

Durch Titration nach Volhard erhielten wir in vollkommen getrocknetem Material folgenden Wert:

0,3881 g Substanz verbrauchten 5,88 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

	Gefunden:
Br:	12,10.

	Berechnet für:	
	$C_{32}H_{43}NO_9 \cdot HBr$:	$C_{32}H_{41}NO_9 \cdot HBr$:
Br:	12,00;	12,03.

Einwirkung von Methylalkohol auf Pyrakonitin bei höherer Temperatur.

4 g Pyrakonitin wurden in 30 ccm Methylalkohol gelöst und die Lösung im Bombenrohre eingeschmolzen zwei Stunden lang auf 130° im Petroleumofen erhitzt. Wir verjagten dann den Methylalkohol, nahmen den Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf und schüttelten die trübe Lösung mit Äther durch. Aus der ätherischen Lösung konnte Benzoesäuremethylester isoliert werden.

Die vom Ester befreite schwach salzsaure Lösung wurde auf ein kleines Volumen eingeengt, ammoniakalisch gemacht und dann mit

Äther ausgeschüttelt. Von der ätherischen Lösung wurde der Äther abdestilliert, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure neutralisiert. Nach langem Stehen schied sich eine undeutlich kristalline Masse ab, die auf Ton abgesogen wurde. Der geringe Rückstand wurde aus Wasser umkristallisiert. Die Kristalle des Körpers ähneln denen des Pyrakoninhydrochlorids. Der Körper zeigte $F = 131{,}5^0$.

Weiter wurde nach dem Ausschütteln mit Äther die wässerige Lösung mit Chloroform erschöpft. Es blieb ein bei weitem größerer Anteil nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurück als bei den Ätherausschüttelungen. Wir lösten den Rückstand in Wasser, filtrierten und neutralisierten mit verdünnter Salzsäure. Auch hier schieden sich dem Pyrakoninhydrochlorid ähnliche Kristalle aus. Dieser Körper schmolz auch bei 130^0.

Beide Kristallisationen wurden nunmehr nochmals zusammen umkristallisiert. Nach dem Ausscheiden der Kristalle wurde wiederum der Schmelzpunkt genommen. F lag jetzt bei 135^0.

Der Körper konnte als identisch mit dem weiter unten beschriebenen Pyrakoninhydrochlorid nachgewiesen werden. Pyrakoninhydrochlorid zeigt $F = 135^0$ und eine Mischprobe beider Salze wies keine Depression auf.

Diacetylpyrakonitin.

5 g Pyrakonitin ließen wir mit Acetylchlorid 8 Tage lang bei Zimmertemperatur im zugeschmolzenen Rohre stehen. Nach dem Öffnen des Rohres verjagten wir das Acetylchlorid, nahmen den sirupartigen Rückstand mit verdünnter Salzsäure auf, schüttelten mit Äther durch und machten nach der Entfernung des Äthers mit Soda alkalisch. Nachdem die Lösung erschöpfend mit Äther ausgezogen war, destillierten wir den Äther ab und erhielten einen fast farblosen Firnis, der nach dem Verreiben mit etwas Alkohol kristallines Gefüge annahm. Aus Alkohol kristallisiert der Körper in kleinen derben Kriställchen. Er erweicht bei etwa 202^0 und schmilzt bei 213^0. Das getrocknete Produkt zeigt bei 175^0 geringe Verfärbung, sintert bei 196^0 und zeigt $F = (206^0) — 208^0$.

Die Ausbeute beträgt 4,5 g.

Wir haben weiter versucht, den Körper folgendermaßen darzustellen. 5 g Pyrakonitin brachten wir mit 5 g frischbereitetem wasserfreien Natriumacetat und 20 ccm Essigsäureanhydrid zusammen und kochten 15 Minuten lang gelinde. Nach dieser Methode konnte der gleiche Körper dargestellt werden wie mit Acetylchlorid, aber in weit geringerer Ausbeute.

Das aus Alkohol kristallisierte Acetylderivat enthält 1 Molekül Kristallalkohol. Die Bestimmung wurde wieder bei 100° und 30 bis 40 mm Druck vorgenommen:

1. 0,4910 g lufttrockne Substanz verloren 0,0367 g;
2. 0,4148 g „ „ „ 0,0306 g;
3. 0,2076 g „ „ „ 0,0142 g;
4. 0,2134 g „ „ „ 0,0144 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
C_2H_5OH:	7,47;	7,38;	6,84;	6,75.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11} + 1\,C_2H_5OH$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} + 1\,C_2H_5OH$:
C_2H_5OH:	6,44;	6,45.

Die Elementaranalyse führten wir mit getrocknetem Material aus:

1. 0,1934 g Substanz lieferten 0,4538 g CO_2 und 0,1180 g H_2O;
2. 0,1990 g „ „ 0,4672 g CO_2 „ 0,1238 g H_2O;
3. 0,1986 g „ „ 0,4696 g CO_2 „ 0,1248 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.
C:	64,00;	64,03;	64,21;
H:	6,81;	6,96;	7,03.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11}$:	$C_{36}H_{45}NO_{11}$:
C:	64,54;	64,73;
H:	7,08;	6,80.

Wir haben versucht, eine direkte Bestimmung der in dem Körper vorhandenen Säurereste auszuführen und zu diesem Zwecke das Diacetylpyrakonitin 1. durch mehrtägiges Kochen mit Natronlauge im geschlossenen Rohr bei 100° oder 2. durch einstündiges Erhitzen mit Natronlauge im Petroleumofen auf 130° bis 150° verseift. — Die Natronlauge war in beiden Fällen aus je 1 g metallischem Natrium und je 30 ccm kohlensäurefreiem Wasser hergestellt. — Nach dem Ansäuern des Reaktionsproduktes mit Phosphorsäure wurden die abgespaltenen flüchtigen Säuren, Essigsäure und Benzoesäure, mit gespanntem Wasserdampf abgetrieben. Das Destillat haben wir unter Zugabe von Phenolphtalein als Indikator mit $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$ titriert. Es ergaben sich folgende Werte:

1. 0,4449 g Substanz verbrauchten 39,699 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$;
2. 0,3808 g „ „ 33,53 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Diese Resultate sind nicht vereinbar mit den von der Theorie geforderten, für drei Säureäquivalente erforderlichen. Vielmehr zeigt die Berechnung, daß die verbrauchte Alkalimenge 6 Säureäquivalenten

entspricht. Für die angewandten Substanzmengen berechnen sich nämlich für 6 Säureäquivalente:

	1.	2.
ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$:	41,88;	34,24.

Es sind also drei Säureäquivalente zuviel gefunden. Später[1]) konnte nachgewiesen werden, daß drei Moleküle Ameisensäure bei der beschriebenen Behandlung des Diacetylpyrakonitins abgespalten werden müssen neben einem Molekül Benzoesäure und zwei Molekülen Essigsäure.

Da aber die Möglichkeit vorhanden war, daß während des Acetylierens die Benzoylgruppe des Pyrakonitins abgespalten war, haben wir auch noch die Benzoesäure nachgewiesen in dem mit $^n/_{10}$ Barytlauge neutralisierten Destillat. Wir säuerten dieses nach dem Einengen mit Salzsäure an und schüttelten mit Petroläther aus. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers kristallisierte Benzoesäure aus.

Es liegt demnach ein Acetylpyrakonitin vor. Aus der Zusammensetzung der unten behandelten Salze ergibt es sich, daß es sich nur um ein Diacetylderivat handeln kann.

Da eine direkte Bestimmung der Acetylgruppen nicht ausführbar war, versuchten wir — ohne Erfolg — ein Dichloracetylderivat zu erhalten und ließen eine Lösung von 5 g Pyrakonitin in einem Überschusse von Chloracetylchlorid bei Zimmertemperatur im Einschmelzrohr acht Tage stehen.

Nach dem Abdunsten des überschüssigen Chloracetylchlorids hinterblieb ein Firnis, der auch bei der weiteren Verarbeitung kein kristallines Produkt ergab. Ebenfalls ergebnislos verlief der Versuch, den Körper zu reinigen durch Überführen in das salzsaure Salz und Regeneration des Acylderivates. In verdünnter Salzsäure löst es sich nur in ganz geringem Maße, da es nur sehr schwach aminischer Natur ist.

Es konnte also kein kristallisiertes Dichloracetylchlorid dargestellt und analysiert werden. Infolgedessen wurden zur weiteren Identifizierung des Pyrakonitinacetylderivates als Diacetylpyrakonitin von diesem noch einige Salze dargestellt und untersucht.

Diacetylpyrakonitinaurichlorid.

Löst man Diacetylpyrakonitin in verdünnter Salzsäure und versetzt die Lösung mit Goldchlorid, so fällt das Diacetylpyrakonitinauri-

1) cf. pag. 51.

chlorid aus als amorpher gelber Niederschlag. Nach mehrstündigem Stehen wurde er abgesaugt und nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Das Salz kristallisiert aus Alkohol in derben Kriställchen die in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich sind. Das über Schwefelsäure im Exsikkator aufbewahrte Salz verlor beim Trocknen bei 105° nur etwa 0,3 % an Gewicht; es kristallisiert also ohne Kristallalkohol.

Das Diacetylpyrakonitinaurichlorid verfärbt sich bei 200°, sintert dann und schäumt bei 214° auf.

Die Goldbestimmung in dem bei 105° zur Konstanz getrockneten Materiale ergab folgende Werte:

1. 0,2521 g Substanz lieferten 0,0499 g Au;
2. 0,3214 g „ „ 0,0635 g Au.

Gefunden:

	1.	2.
Au:	19,79;	19,76.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HAuCl_4$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} \cdot HAuCl_4$:
Au:	19,536;	19,575.

Diacetylpyrakonitinhydrojodid.

Aus der erwärmten salzsauren Lösung des Diacetylpyrakonitins kristallisiert nach Zusatz von Jodnatriumlösung das Diacetylpyrakonitinhydrojodid aus in Form von derben Nädelchen, die sich an der Luft schwach gelb färben.

Das Salz kristallisiert ohne Kristallwasser; denn beim Trocknen bei 100° und 30—40 mm Druck trat ein Gewichtsverlust von etwa nur 0,3 % ein.

Das Diacetylpyrakonitinhydrojodid schmilzt im Kupferblock nach Thiele bei 260,5°.

Die Bestimmung des Jodgehaltes wurde in bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknetem Materiale durch Titration nach Volhard vorgenommen:

1. 0,3314 g Substanz verbrauchten 4,076 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
2. 0,3655 g „ „ 4,402 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

	1.	2.
J:	15,61;	15,28.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HJ$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} \cdot HJ$:
J:	15,92;	15,96.

In dem getrockneten Salz wurde ferner die Bestimmung der Methoxyl- und Methylimidgruppen vorgenommen, um zu erfahren, ob

nicht etwa doch durch die Einwirkung der acetylierenden Reagentien eine tiefgehendere Zersetzung stattgefunden habe. Die Bestimmung ergab aber noch die Anwesenheit von $4\,CH_3O$- und $1\,CH_3$-n-Gruppe; denn:

0,4925 g Substanz lieferten für die

a) CH_3O-Bestimmung 0,5524 g AgJ;
b) CH_3-n-Bestimmung 0,1030 g AgJ.

Gefunden:

a)	b)
CH_3O: 14,82;	CH_3-n: 1,338.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HJ$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} \cdot HJ$:
CH_3O:	15,565;	15,604;
CH_3-n:	1,88;	1,89.

Diacetylpyrakonitinperchlorat.

Diacetylpyrakonitin lösten wir in Essigsäure und wenig Salzsäure und gaben zur Lösung Überchlorsäure im Überschuß zu. Sofort entstand eine weiße Fällung von Diacetylpyrakonitinperchlorat, die nach einigem Stehen abgesaugt und sodann mit Alkohol und Äther ausgewaschen wurde.

Das exsikkatortrockene Salz schmilzt — im Kupferblock nach Thiele erhitzt — unter Zersetzung bei 282°—283°.

Das Salz kristallisiert wasserfrei; denn das exsikkatortrockene Salz verlor beim Erhitzen auf 100° unter 30—40 mm Druck nur etwa 0,5 %.

Die Elementaranalyse führten wir mit vollkommen trockenem Materiale aus; sie ergab folgende Werte:

1. 0,2040 g Substanz lieferten 0,4166 g CO_2 und 0,1204 g H_2O;
2. 0,2200 g „ „ 0,4516 g CO_2 „ 0,1268 g H_2O.

Gefunden:

1.	2.
C: 55,70; H: 6,60;	C: 55,98; H: 6,45.

Berechnet für:

	$C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HClO_4$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} \cdot HClO_4$:
C:	56,11;	56,261;
H:	6,28;	6,039.

Die Chlorbestimmung wurde durch Zerstörung des Perchlorates in der Natriumhydroxydschmelze im Silbertiegel vorgenommen:

0,3846 g Substanz lieferten 0,0707 g AgCl;

Gefunden:

Cl: 4,55.

	Berechnet für:	
	$C_{36}H_{47}NO_{11} \cdot HClO_4$:	$C_{36}H_{45}NO_{11} \cdot HClO_4$:
Cl:	4,606;	4,618.

Einwirkung von Jodmethyl auf Diacetylpyrakonitin.

1 g Diacetylpyrakonitin lösten wir in 5 ccm Jodmethyl und erhitzten die Lösung im Einschmelzrohr eine Stunde lang auf 130° im Petroleumofen.

Nach dem Verdampfen des Jodmethyls konnte jedoch nur das Ausgangsprodukt wiedergewonnen werden, das als Diacetylpyrakonitinhydrojodid am Schmelzpunkt erkannt wurde.

Pyrakonin.

Dunstan und Carr[1]) geben an, daß Pyrakonitin und seine Salze leicht Hydrolyse erleiden beim Erhitzen mit Wasser und Säuren oder wenn man sie in Berührung mit fixem Alkali verbleiben läßt.

Pyrakonitin geht bei verhältnismäßig langem Kochen mit einer großen Menge Wassers in Lösung, die nach Verdampfen des Wassers dann benzoesaures Pyrakonin hinterläßt.

Vorteilhafter verfährt man aber, wenn man das Pyrakonitin in verdünnter Salzsäure auflöst und dann mit etwa $^2/_n$-Sodalösung übergießt. Die Hydrolyse geht nun je nach der Menge des angewandten Alkalikarbonates mehr oder weniger schnell vor sich. 2 g Pyrakonitin gebrauchten bis zur vollständigen Verseifung bei Zimmertemperatur nach dieser Vorschrift etwa 70 Stunden, und weitere 5 g Pyrakonitin waren bei der gleichen Behandlung nach etwa acht Tagen erst vollständig verseift.

Da so die Hydrolyse geraume Zeit in Anspruch nahm, erheblich mehr als wir nach den Angaben der englischen Forscher erwarten konnten, so versuchten wir durch Anwendung von höherer Temperatur schneller zum Ziele zu gelangen.

Zuerst wurde versuchsweise Pyrakonitin in schwach bromwasserstoffsaurer wie auch in schwach essigsaurer Lösung zwei Stunden lang bei $2^1/_2$ Atmosphären hydrolytisch gespalten. Die Ausbeute an Pyrakonin aus der bromwasserstoffsauren Lösung war sehr gering, und auch in der essigsauren Lösung war die Spaltung noch nicht zu Ende gegangen.

Im Verlaufe der Arbeiten zeigte sich nun, daß die Spaltung am besten vorgenommen wird durch Erhitzen bei 7—8 Atmosphären in schwach essigsaurer Lösung während zweier Stunden.

---

1) Journ. of the Chem. Soc. 65 (1894), 179.

Andrerseits waren aber auch — wie oben erwähnt — 5 g Pyrakonitin in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung dann mit ungefähr 400 ccm $^2/_n$-Sodalösung versetzt und bei Zimmertemperatur unter gelegentlichem Umschütteln sich selbst überlassen. Nach etwa 8 Tagen war die Verseifung vollständig beendet. Die weitere Aufarbeitung erfolgte in beiden Fällen in gleicher Weise. Die ev. sodaalkalisch gemachte und filtrierte Lösung haben wir im Hagemannschen Apparat mit Äther erschöpft; das Ausziehen nahm ungefähr 24 Stunden in Anspruch. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers und dem Trocknen einen hellgelben Firnis, der sich bis auf einen kleinen Rückstand in Wasser löste. Die filtrierte Lösung wurde genau mit Salzsäure neutralisiert und auf ein kleines Volumen eingeengt. Nach Reiben und längerem Stehenlassen schied sich ein farbloses Kristallmehl ab, das in feuchter Kammer auf Ton abgesogen wurde. Nach nochmaligem Umkristallisieren aus Wasser wurden große rhombische Kristalle erhalten in Ausbeute von ca. 3 g auf 5 g angewandten Pyrakonitins.

Zur Darstelluug des freien Pyrakonins lösten wir 3 g des Hydrochlorids in Wasser, machten die Lösung mit Natriumkarbonat alkalisch und entzogen der Lösung das Pyrakonin durch Äther; der Äther wurde dann im Vakuum abgedunstet.

Der Rest des noch in der Lösung befindlichen Pyrakonins läßt sich durch Ausschütteln mit Chloroform gewinnen, in das das Pyrakonin leichter übergeht als in Äther.

Das über Schwefelsäure getrocknete Pyrakonin sintert bei 90°, um bei 103° zu schmelzen; bei 125° erfolgt Aufschäumen. Der Schmelzpunkt ist demnach nicht charakteristisch.

Das Pyrakonin konnte nicht zum Kristallisieren gebracht werden; deshalb mußte auch davon abgesehen werden, es zu analysieren.

Pyrakoninhydrochlorid.

Das Pyrakoninhydrochlorid, dessen Darstellung oben bereits beschrieben wurde, schmilzt unter Aufschäumen bei 134°—135°.

Es kristallisiert in großen rautenförmigen Kristallen mit $2^1/_2$ Molekülen Kristallwasser. Bereits an der Luft verwittert das Salz oberflächlich. Die Bestimmung des Kristallwassergehaltes wurde deshalb in lufttrockenem Materiale vorgenommen.

Mit *A* ist dasjenige Produkt bezeichnet, das durch kalte Verseifung des Pyrakonitins gewonnen wurde, mit *B* dasjenige, das in essigsaurer Lösung bei 7—8 Atmosphären Druck entsteht.

A	1.	0,2874 g	Substanz	verloren	bei	100°	und	30—40 mm	Druck	0,0203 g;
	2.	0,2208 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0152 g;
	3.	0,2134 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0146 g;
	4.	1,4244 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0994 g;
B	5.	0,3538 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0268 g;
	6.	1,4431 g	„	„	„	„	„	„	„	0.1082 g;
	7.	1,3611 g	„	„	„	„	„	„	„	0,1004 g;
	8.	1,1502 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0870 g;
A+*B*	9.	0,4732 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0347 g;
	10.	0,4811 g	„	„	„	„	„	„	„	0,0352 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
H_2O:	7,06;	6,88;	6,84;	6,98;	7,58;	7,50;	7,38;	7,56;	7,33;	7,32.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HCl + 2^1/_2 H_2O$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HCl + 2^1/_2 H_2O$:
H_2O:	8,00;	8,03.

Auch die Chlorbestimmung wurde in den Salzen beider Darstellungen vorgenommen, nachdem sie bei 100° und 30 bis 40 mm Druck getrocknet waren.

A	1.	0,2671 g	Substanz	lieferten	0,0718 g AgCl;
B	2.	0,3239 g	„	„	0,0906 g AgCl;
	3.	0,3272 g	„	„	0,0907 g AgCl;
	4.	0,3158 g	„	verbrauchten bei der Titration nach Volhard 6,25 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.	

Gefunden:

	1.	2.	3.	4.
Cl:	6,65;	6,92;	6,86;	7,02.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HCl$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HCl$:
Cl:	6,85;	6,875.

Zur Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes verbrannten wir das bis zur Konstanz getrocknete Salz im Bajonettrohr mit folgendem Ergebnis:

A	1.	0,1988 g	Substanz	lieferten	0,4274 g CO_2	und	0,1408 g H_2O;
B	2.	0,1876 g	„	„	0,4049 g CO_2	„	0,1376 g H_2O;
A+*B*	3.	0,2054 g	„	„	0,4414 g CO_2	„	0,1490 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.	3.
C:	58,64;	58,86;	58,61;
H:	7,92;	8,21;	8,11.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HCl$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HCl$:
C:	57,939;	58,165;
H:	7,787;	7,426.

Bei der Bestimmung der optischen Drehung wurden in wässeriger Lösung — die Substanzen waren wieder bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet — folgende Werte gefunden:

A 1.	$c = 5{,}8151$;	$l = 200$ mm;	$\alpha = -14{,}51°$;
B 2.	$c = 4{,}2382$;	$l = 200$ mm;	$\alpha = -10{,}53°$;
3.	$c = 4{,}9501$;	$l = 200$ mm;	$\alpha = -12{,}36°$.

Gefunden:

	1.	2.	3.
$[\alpha]_D^{20°}$	$-124{,}76°$;	$-124{,}23°$;	$-124{,}85°$.

Die Substanzen unter *B* 2. und 3. waren voneinander unabhängig dargestellt.

Das Pyrakoninaurichlorid konnte nicht kristalliert erhalten werden.

Pyrakoninhydrobromid.

Die freie Base lösten wir in Wasser und neutralisierten die Lösung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure. Es schied sich — ev. nach dem Einengen der Lösung — das Pyrakoninhydrobromid aus, das mit 2 Molekülen Kristallwasser kristallisiert.

Das Salz schäumt bei 143° auf; das bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknete schäumt bei 146°—147° auf.

0,3126 g Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0189 g.

Gefunden:

H_2O: 6,046.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HBr + 2H_2O$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HBr + 2H_2O$:
H_2O:	6,02;	6,043.

Die Halogenbestimmung wurde in getrocknetem Materiale durch Titration nach Volhard vorgenommen.

0,2794 g Substanz verbrauchten 5,027 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

Br: 14,38.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HBr$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HBr$:
Br:	14,22;	14,266.

Pyrakoninhydrojodid.

Das Pyrakoninhydrojodid zeichnet sich durch eine gute Kristallisationsfähigkeit aus. Wir stellten es so dar, daß wir Pyrakoninhydrochlorid in wäßriger Lösung mit Jodnatrium umsetzten. Der

sofort entstehende Hydrojodidniederschlag wurde durch leichtes Erwärmen wieder in Lösung gebracht, aus der dann nach dem Erkalten schön ausgebildete Pyrakoninhydrojodidkristalle sich ansetzten.

Das Salz, sowohl kristallwasserhaltig wie auch getrocknet, schmolz bei 224,5° unter Aufschäumen.

Pyrakoninhydrojodid kristallisiert mit 1 Molekül Kristallwasser:

1. 0,3772 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0107 g;
2. 0,4244 g „ „ „ „ „ und 30—40 mm Druck 0,0136 g;
3. 0,3871 g exsikkatortrockene Substanz verloren bei 100° und 30—40 mm Druck 0,0101 g.

Gefunden:

	1.	2.	3.
H_2O:	2,84;	3,20;	2,61.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HJ + 1H_2O$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HJ + 1H_2O$:
H_2O:	2,87;	2,88.

Die Jodbestimmung wurde in Material vorgenommen, das bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet war, durch Titration nach Volhard:

1. 0,3630 g Substanz verbrauchten 6,03 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
2. 0,3998 g „ „ 6,57 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$;
3. 0,3639 g „ „ 5,99 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$.

Gefunden:

	1.	2.	3.
J:	21,09;	20,866;	20,89.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HJ$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HJ$:
J:	20,832;	20,90.

Dasselbe Salz haben wir auch durch Spaltung von Pyrakonitin aus Japakonitin erhalten und haben es mit dem vorstehend beschriebenen Präparate eingehend verglichen. Wir sind nicht imstande gewesen, irgend eine Differenz der beiden Präparate feststellen zu können.

Pyrakoninperchlorat.

Da das Perchlorat schwerer löslich in Wasser ist, kristallisiert es aus, wenn man zu einer nicht zu verdünnten wässerigen Pyrakoninhydrochloridlösung Überchlorsäure setzt. Wir saugten das Salz ab und kristallisierten es aus heißem Wasser um.

Das Salz kristallisiert wasserfrei; der lufttrockene Körper verlor beim Trocknen bei 100° und 30—40 mm Druck nur etwa 0,8 %.

Das lufttrockene Salz verfärbt sich beim Erhitzen bei 235° und schmilzt bei 243°, um dann bei 244° aufzuschäumen.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung führten wir mit bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknetem Materiale im Bajonettrohr aus.

1. 0,1982 g Substanz lieferten 0,3768 g CO_2 und 0,1278 g H_2O;
2. 0,1962 g „ „ 0,3718 g CO_2 „ 0,1256 g H_2O.

Gefunden:

	1.	2.
C:	51,85;	51,68;
H:	7,21;	7,16.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HClO_4$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HClO_4$:
C:	51,566;	51,744;
H:	6,93;	6,606.

Die Chlorbestimmung ergab durch Schmelzen mit Natriumhydroxyd im Silbertiegel mit getrocknetem Material:

0,3797 g Substanz lieferten 0,0996 g AgCl.

Gefunden:

Cl:	6,48.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{39}NO_8 \cdot HClO_4$:	$C_{25}H_{37}NO_8 \cdot HClO_4$:
Cl:	6,10;	6,116.

Anhang.

Versuche zur katalytischen Reduktion von Akonitin, Akonin, Pyrakonitin und Pyrakonin.

Die Reduktionsversuche verliefen ergebnislos. Alle wurden in gleicher Weise ausgeführt.

Wir verbanden mit Hilfe eines Kapillarglasrohres eine Hempelbürette von 100 ccm Inhalt unter möglichster Vermeidung von Gummiverbindungen mit einem Schüttelkolben, der mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen war. Durch eine Bohrung führten wir die Verbindung von der Hempelbürette; durch die zweite Bohrung war ein Glasrohr gezogen, das die Verbindung mit der Wasserstoffbombe herstellen konnte und während des Reduktionsversuches durch einen Quetschhahn mit Hilfe eines Stückes Saugschlauches geschlossen war. In die dritte Bohrung wurde vor Beginn der Reduktion das Wägeröhrchen von zylindrischer Form gesteckt, das mit der genau gewogenen Substanzmenge beschickt war. Die Luft im Röhrchen entfernten wir durch Anfüllen mit Wasser. So wurde das Röhrchen vorbereitet, um im geeigneten Augenblicke durch einen Glasstab in das Kölbchen gestoßen und zertrümmert zu werden. Der Glasstab diente dann weiter als Verschluß.

Zur Ausführung sei nun noch folgendes bemerkt:

In den Kolben brachten wir 3 ccm einer zweiprozentigen Palladochloridlösung, gleichviel einer einprozentigen Gummi arabicum-Lösung (als Schutzkolloid) und noch 12 ccm Wasser. Dann wurde der Stopfen mit der Substanz auf den Kolben aufgesetzt und durch das Verbindungsrohr das System aus einer Bombe mit Wasserstoff gefüllt, so daß dieser durch das Niveaurohr der Hempelbürette entwich nach dem Überwinden einer Quecksilbersäule von geringer Höhe. Der durch das Heben der Quecksilbersäule entstandene Überdruck wurde ausgeglichen durch Öffnen des Quetschhahnes an dem Verbindungsrohr und geringes Ansaugen und dann mit der Reduktion des Palladochlorids begonnen. Nach etwa einviertelstündigem Schütteln in der Schüttelmaschine war die Reduktion zu kolloidalem Palladium beendet. Nahm das Volumen

des Wasserstoffs nach dem Einstellen auf Atmosphärendruck nicht mehr ab, so wurde die Substanz in die Flüssigkeit gestoßen und mit geringem Unterdruck, später mit Überdruck die Behandlung der Körper — jeweils ca. 0,5 g der getrockneten Hydrochloride — mit Wasserstoff fortgesetzt.

Alle diese Versuche verliefen aber ergebnislos.

Versuch zur Reduktion des Akoninhydrochlorids nach dem Verfahren von Clemmensen.[1])

5 g Akoninhydrochlorid lösten wir in einem Rundkolben in 50 ccm Wasser und versetzten dann die Lösung mit amalgamierten Zinkspänen und allmählich mit soviel 20prozentiger Salzsäure und Wasser, daß immer eine 10 % Salzsäure enthaltende Lösung vorhanden war. Am Ende des Versuches erreichte die Gesamtmenge 250 ccm. Das Gemisch erhielten wir eine Stunde lang am Rückflußrohr im Sieden, filtrierten nach dem Erkalten die Lösung von noch vorhandenem Zink ab und wuschen mit 50 ccm 10prozentiger Salzsäure nach.

Die salzsaure Lösung des Alkaloids wurde nunmehr ammoniakalisch gemacht und mit Äther dreimal, sodann mit Chloroform bis zur Erschöpfung ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb nur ein geringer Rückstand; aus dem Chloroform konnte die Hauptmenge als Firnis erhalten werden. Dieser Rückstand wurde in Wasser gelöst, die Lösung vorsichtig mit Salzsäure neutralisiert und zur Kristallisation gebracht. Wir erhielten eine kleine Menge von Kristallen, die denen des Akoninhydrochlorids sehr ähnlich waren.

Das nochmals umkristallisierte Salz schäumt bei 168°—169° auf; bei 100° und 30—40 mm Druck getrocknet sintert es bei 163°, um dann bei 169° aufzuschäumen. Es kristallisiert mit 2 Molekülen Kristallwasser, die es beim Erhitzen auf 100° unter 30—40 mm Druck verliert.

0,3123 g Substanz verloren 0,0177 g;

	Gefunden:	Berechnet für:	
		$C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl + 2H_2O$	$C_{25}H_{39}NO_9 \cdot HCl + 2H_2O$
H_2O:	5,67.	6,30;	6,32.

Die Chlorbestimmung in absolut trocknem Material ergab folgende Werte:

1. 0,2943 g Substanz lieferten 0,0781 g AgCl;
2. 0,2887 g „ „ 0,0772 g AgCl.

1) E. Clemmensen, Ber. 46 (1913), 1837; 47 (1914), 51 u. 681.

Gefunden:

	1.	2.
Cl:	6,57;	6,62.

Berechnet für:

	$C_{25}H_{41}NO_9 \cdot HCl$:	$C_{25}H_{39}NO_9 \cdot HCl$:
Cl:	6,62;	6,64.

Es liegt offenbar unverändertes Akoninhydrochlorid vor, dessen Schmelzpunkt durch eine geringe Verunreinigung einige Grade herabgedrückt ist. Um eine nochmalige Umkristallisation auszuführen, reichte die vorhandene Substanzmenge nicht aus.

Einwirkung von Natriumhydroxydlösung auf Akonitin, Pyrakonitin und Pyrakonin bei höherer Temperatur.

Da wir beobachtet hatten, daß bei der Alkalispaltung des Diacetylpyrakonitins mehr als die berechnete Menge Säure abgespalten war, wurden die Alkalispaltungen ausgedehnt auf das Akonitin, Pyrakonitin und Pyrakonin.

Ungefähr 0,5 g des bei 100° und 30—40 mm Druck getrockneten Alkaloids wurden mit 30 ccm Natronlauge, die das Natriumhydroxyd aus 1 g Natrium enthielt, übergossen und im Einschmelzrohr bei — sofern nichts anderes vermerkt ist — 130° bis 150° zwei Stunden lang im Petroleumofen erhitzt. Später wurde dann die alkalische, hellbraun gefärbte Lösung in einen Rundkolben gespült, mit Phosphorsäure angesäuert und die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abgetrieben und mit $^n/_{10}$-Lauge titriert.

Akonitin.

0,4167 g Akonitin Merck verbrauchten 34,25 ccm $^n/_{10}$ NaOH;
für 5 Säureäquivalente berechnen sich 32,38 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Die Lösung der Natriumsalze engten wir ein und versetzten mit 25 ccm einer wässerigen Lösung von 10 g Sublimat und 10 g Kochsalz in 100 ccm Flüssigkeit.[1] Nach etwa zweistündigem Erhitzen im Wasserbade hatten sich

0,8194 g HgCl abgeschieden, entsprechend 19,215 % Ameisensäure;
für 3 Mol. Ameisensäure berechnen sich 21,457 %.

---

1) H. Fincke, Ztschr. für Unters. d. Nahr.- u. Genußmittel 1911, XXI, 1 1911, XXII, 88.

Pyrakonitin.

1. 0,3567 g Pyrakonitin verbrauchten 22,907 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.
Für eine Monobenzoylverbindung berechnen sich 6,09 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.
Für 4 Säureäquivalente aber: 24,38 ccm $^n/_{10}$ $Ba(OH)_2$.

Nach der Titration wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und von dem ausgefällten Bariumsulfat nach einigem Stehen quantitativ abfiltriert. Das Filtrat wurde nunmehr öfter (etwa zehnmal) mit Petroläther (Kp. = 45° — 70°) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Petroläthers mit Natrium sulfuricum siccum wurde er abdestilliert. Es hinterblieb die Benzoesäure. Die von der Benzoesäure befreite Flüssigkeit wurde dann durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert, um noch vorhandenen Petroläther zu entfernen und sodann die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf erneut übergetrieben. Das Destillat verbrauchte zur Neutralisation 17,756 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Für 3 Säureäquivalente berechnet, müssen 0,3567 g Pyrakonitin 18,285 ccm $^n/_{10}$-Lauge verbrauchen.

Diese neutrale Salzlösung wurde wiederum eingeengt auf ein kleines Volumen und sodann mit der äquivalenten Menge $^n/_{10}$ $AgNO_3$-Lösung versetzt. Schon nach relativ kurzer Zeit wurde Silber abgeschieden, so daß auf die Anwesenheit von Ameisensäure auch hier geschlossen werden konnte.

2. 0,4029 g Pyrakonitin verbrauchten 25,835 ccm $^n/_{10}$ NaOH.
Für 4 Säureäquivalente berechnen sich 27,63 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Die Differenz dürfte wohl auf die schwerere Flüchtigkeit der Benzoesäure zu setzen sein. — Bei diesem Versuche wurde nun nicht die Benzoesäure durch Ausschütteln mit Petroläther entfernt, sondern das neutralisierte Destillat mit Quecksilberoxyd zur Zerstörung der vermuteten Ameisensäure behandelt. Die nach längerem Kochen mit Quecksilberoxyd verbleibende Flüssigkeit unterwarfen wir abermals nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der Destillation im Wasserdampfstrome. Das Destillat verbrauchte jetzt zur Neutralisation 4,504 ccm $^n/_{10}$ NaOH. Die Differenz zwischen beiden Titrationen beträgt also 21,331 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Errechnen würden sich aus den theoretischen Werten:

für 4 Säureäquivalente: 27,63 ccm $^n/_{10}$ NaOH;
„ 1 Säureäquivalent: 6,91 „ „ „ „ ;
mithin Differenz: 20,72 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

3. Um den Verlauf der Spaltung in reinem Wasser zu verfolgen, wurden ferner 0,3820 g Pyrakonitin in Wasser aufgeschlämmt, in einem dünnwandigen Fiolaxglase — eingeschlossen in einem mit Wasser beschickten Einschmelzrohr — zwei Stunden lang auf 190° erhitzt.

0,3820 g Substanz verbrauchten dann 7,23 ccm $^n/_{10}$ NaOH;
für 1 Säureäquivalent berechnen sich 6,55 ccm $^n/_{10}$ NaOH.

Es ist somit bei der Hydrolyse ohne Anwendung von Alkali nur Benzoesäure abgespalten worden.

Das entstandene Pyrakonin konnte als Hydrojodid identifiziert werden.

Pyrakonin.

1. 0,2405 g Substanz verbrauchten 1,884 ccm $^n/_{10}$ NaOH.
2. 0,3726 g „ „ 3,17 „ „ „

Bei dem Versuche 2 war die Temperatur auf 190° erhöht worden. Es sind in beiden Fällen nur sehr geringe Mengen Ameisensäure abgespalten worden.

Die Versuche sollen noch fortgeführt werden, da die Bedingungen, bei denen die Bildung der Ameisensäure erfolgt, noch nicht mit aller Sicherheit festgestellt sind.

mit	Farbreaktionen des	
	Pyrakonitins	**Pyrakonin**hydrochlorids
Schwefelsäure, rein konz.	nichts	nichts
Salpetersäure	nichts	nichts
Salpeter-Schwefelsäure .	nichts	nichts
Molybdänschwefelsäure .	allmählich vom Rande aus hellblau, später dunkelblau	allmählich vom Rande aus hellblau, später dunkelblau
Vanadinschwefelsäure .	sofort orange, wieder verschwindend	blaugrün, später abblassend
Benzaldehydschwefelsäure (Ztschr. f. anal. Chem. 37 [1898], 747)	nichts, nur wie Benzaldehyd + H_2SO_4: gelb, nach Stunden rotviolett, nicht charakteristisch	nichts, nur wie Benzaldehyd + H_2SO_4: gelb, nach Stunden rotviolett, nicht charakteristisch
Formaldehydschwefelsäure	nichts	nichts
Furfurolschwefelsäure .	nichts, nach einigem Stehen: deutlich violett; dann wieder farblos nach Stunden.	nichts, nach einigem Stehen: deutlich violett; dann wieder farblos nach Stunden.

mit	Fällungsreaktionen der Hydrochloride des	
	Pyrakonitins	**Pyrakonins**
Rhodankalium	sofort weißer Niederschlag. Nach längerem Stehen Kristalle von Pyrakonitinrhodanid; fünfseitige Täfelchen, ähnlich denen des Hydrobromids	nichts
Gerbsäure	nichts	nichts
Pikrinsäure (1 : 100) . .	sofort gelbe Fällung	nichts
Pikrolonsäure	sofort gelbe Fällung	sehr schwache Fällung
Jodjodkalium	sofort braune Fällung	sofort braune Fällung
Quecksilberjodidjodkalium	sofort weiße Fällung	sofort weiße Fällung
Cadmiumjodidjodkalium .	sofort weiße Fällung, nach einiger Zeit orangefarben	sofort weiße Fällung, nach einiger Zeit orangefarben
Wismutjodidjodkalium .	sofort braune Fällung	sofort braune Fällung
Siliciumwolframsäure .	sofort weißer gallertartiger Niederschlag	sofort weißer gallertartiger Niederschlag
Phosphorwolframsäure .	sofort weißer Niederschlag	sofort weißer Niederschlag
Phosphormolybdänsäure .	sofort schwache gelbliche Fällung.	sofort schwache gelbliche Fällung.

Lebenslauf.

Am 30. Juli 1889 wurde ich, Adolf Friedrich Richard Liebner, in Magdeburg-S. als Sohn des 1901 verstorbenen Kaufmanns Emil Liebner und seiner Ehefrau Berta, geb. Kählitz, geboren. Ich bin evangelischer Konfession und preußischer Staatsangehöriger. Den ersten Schulunterricht empfing ich in Magdeburg-S. Später besuchte ich das Gymnasium zu Küstrin bis Ostern 1906 und verließ es dann mit der Reife für Unterprima, um mich dem Apothekerberufe zu widmen.

Nach dreijähriger Lehrzeit, von Ostern 1906 bis Ostern 1909, legte ich am 18. März 1909 die pharmazeutische Vorprüfung in Merseburg ab. Im Laufe des folgenden Jahres ließ ich mich privatim zur humanistischen Reifeprüfung vorbereiten und konnte dann nach ihrem Bestehen am 17. Februar am Gymnasium zu Eisleben Ostern 1910 die Universität Halle beziehen.

An dieser bestand ich am 29. Januar 1912 das Verbandsexamen und am 7. Juni 1912 das pharmazeutische Staatsexamen.

Während ich mich in den ersten vier Semestern neben den pharmazeutisch-chemischen Studien auch der Rechtswissenschaft gewidmet hatte, beschränkten sich meine weiteren Studien nunmehr allein auf die Chemie.

Am 1. April 1913 wurde mir in der pharmazeutischen Abteilung des chemischen Instituts die Assistentenstelle übertragen. In der Zeit nach meinem Staatsexamen entstand die vorliegende Arbeit.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und praktischen Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten: Baumert, Brodnitz, von Blume, Dorn, von Drigalski, Fraenken, Fitting, Geißler, Gehrig, Karsten, Kathe, Krueger, Löning, Menzer, Pringsheim, Ruhland, Schulze, Stammler, Vorländer, Waetzold.

Allen diesen Herren danke ich für die Belehrung und Anregung.